Darstellung von Nb-Si-Phasen, insbesondere von supraleitendem, epitaktisch gewachsenem A15-Nb_3Si durch Kathodenzerstäubung

Udo Siefken

1979

Darstellung von Nb-Si-Phasen, insbesondere von supraleitendem, epitaktisch gewachsenem $A15\text{-}Nb_3Si$ durch Kathodenzerstäubung

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Udo Siefken

München 1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Amberger
2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 27. 11. 1979

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 1975 bis November 1978 unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Eberhard Amberger

am Institut für Anorganische Chemie der Universität München.

Danken möchte ich an dieser Stelle besonders meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Eberhard Amberger, der die Anregungen zu diesen Untersuchungen gab und ihre Durchführung durch stetiges Interesse und viele fruchtbare Diskussionen und Ratschläge ermöglichte.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Weber-Diefenbach, Institut für Allgemeine und Angewandte Geologie der Universität München, für die Messungen mit der Elektronenmikrosonde und Herrn Dr. Stritzker, Institut für Festkörperforschung, Kernforschungsanlage Jülich, für die Messung der Sprungtemperaturen.

Herrn Müller und Herrn Schüssler danke ich für die Ausführung zahlreicher feinmechanischer Arbeiten.

1. Kurzfassung

Die Suche nach neuen Supraleitern mit zu erwartenden hohen Sprungtemperaturen konzentriert sich u.a. auf Verbindungen in der kubischen A15-Struktur (Cr_3Si-Struktur). Ziel der Arbeit war, metastabiles A15-Nb_3Si, von dem ein besonders hohes T_c zu erwarten ist, darzustellen.

Die für die Supraleitung wesentlichen Eigenschaften der A15-Struktur werden beschrieben, insbesondere die orthogonalen Ketten als herausstechendes Strukturmerkmal, die Metastabilität und der Zusammenhang von Gitterstörungen und Sprungtemperatur.

Im Rahmen des Nb-Si-Systems werden die Beziehungen zwischen der metastabilen A15-Nb_3Si-Struktur und möglichen Konkurrenzphasen untersucht.

Die aus der Literatur bekannten Versuche zur Darstellung von A15-Nb_3Si werden zusammengestellt. Deutlich wird die Bevorzugung von ausgesprochenen Nichtgleichgewichtsprozessen.

Als erfolgversprechende, aber bis jetzt noch wenig genutzte Methode, metastabile, supraleitende Strukturen zu erhalten, wird die Epitaxie vorgestellt.

Eine bevorzugte Nichtgleichgewichtsmethode ist die Kathodenzerstäubung. Die in dieser Arbeit eingesetzte Apparatur wird mit ihren Parametern beschrieben. Die Darstellung metastabiler, supraleitender Nb-Si-Schichten verlangte eine besondere Versuchsführung.

Wichtige Versuchsparameter für das Auftreten von A15-Nb_3Si-Filmen sind die Targetzusammensetzung und die Substrattemperatur. Der Bereich von 60% Nb / 40% Si bis 90% Nb / 10% Si mit aus den Elementen zusammengesetzten Targets wurde bei Substrattemperaturen von 500 - 1020 °C untersucht.

Bei normalen Sputterbedingungen (geringer Druck, hohe Sputterspannung) konnten drei verschiedene Phasen identi-

fiziert werden: bcc-Nb, α-Nb_5Si_3 und tetragonales Nb_3Si. Analog zum Nb-Si-Gleichgewichtsdiagramm wurde für Substrattemperaturen T = 500 - 950 °C ein "T-x-Zustandsdiagramm" für Nichtgleichgewichtsbedingungen entwickelt, das die durch die Abschreckwirkung am Substrat veränderten Existenzbereiche der Nb-Si-Phasen zeigt.

Bei empfindlicheren Sputterbedingungen (höherer Druck, geringere Sputterspannung) und zunehmend kinetischer Kontrolle der Abscheidung (geringe Substrattemperatur T = 600 °C) trat zum ersten Mal A15-Nb_3Si auf. Ein Energieprofil zeigt die Bedeutung der Kinetik für die Darstellung von A15-Nb_3Si.

Als Sprungtemperaturen wurden für A15-Nb_3Si bei einer Targetzusammensetzung 75% Nb / 25% Si T_c = 5,3 K, für eine Zusammensetzung 80% Nb / 20% Si T_c = 7,5 K gemessen. Die Gitterkonstanten a_o betrugen 5,19 bzw. 5,18 Å.

Epitaxieversuche brachten eine weitere Verbesserung: Abgeschieden wurde auf A15-Ti_3Au-Substrate mit einer Gitterkonstanten a_o = 5,09 Å. Durch epitaktisches Aufwachsen konnte erstmals ein A15-Nb_3Si mit dieser, für A15-Nb_3Si idealen Gitterkonstanten gewonnen werden. Als beste Sprungtemperatur wurde 9,4 K gemessen. Für praktisch reines bcc-Nb wurde bei einer extrem scharfen Übergangsbreite von $\Delta T_c \ll 0{,}1$ K ein T_c = 9,12 K gemessen. Damit wurde mit einer Nb-Si-Phase der T_c-Wert von reinem Nb erreicht bzw. überschritten.

Die verschiedenen angewendeten Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Proben werden dargestellt. Tiefenprofile durch Auger-Elektronen-Spektroskopie von mehrphasigen Nb-Si-Filmen, die A15-Nb_3Si enthielten, zeigen, daß A15-Phase nur in Nb-reicher Umgebung (Si-Anteil ca. 10 At%) stabilisiert werden konnte. Mögliche Stöchiometrieabweichungen und/oder weitere Gitterfehler erklären somit die trotz idealer Gitterkonstante a_o nur geringe Zunahme von T_c auf max. 9,4 K.

2. Einleitung

Als Kammerling-Onnes (1) im Jahre 1913 erstmalig über das Phänomen der Supraleitung berichtete, ahnte noch niemand, welche großen Möglichkeiten sich aus der Anwendung dieses Phänomens in Forschung und Technik ergeben würden. Seit 1971 werden Supraleiter im industriellen Maßstab hergestellt. Die technische Anwendung wird seitdem immer vielfältiger. Supraleitende Magnete für Forschung und Fusionstechnologie, konkret für Blasenkammern und Schwebebahnen, supraleitende Kabel, supraleitende Synchrongeneratoren und Gleichstrommaschinen seien als ein paar Beispiele hier genannt.

Für die industrielle Anwendung wird neben NbTi und NbZr heute Nb_3Sn eingesetzt. Nb_3Sn ist wegen seiner hohen Sprungtemperatur (T_c = 18,3 K), der Stromtragfähigkeit ($I_c = 10^6$ A/cm^2 bei 4,2 K), der kritischen Feldstärke (H_{c2} (0 K) = 26,0 T) und der technisch beherrschten Herstellungsverfahren von Filamentdraht eine der wichtigsten heute bekannten supraleitenden Verbindungen.

Nb_3Sn liegt in der A15-Struktur (Cr_3Si-Struktur) vor. Die guten Eigenschaften dieser Verbindung vermutet man auch bei weiteren A15-Verbindungen. Besonders konzentriert sich die Suche auf Verbindungen mit einer Sprungtemperatur über 20 K. Das würde in der Technik den Ersatz des heute verwendeten flüssigen Heliums als Kühlmittel durch den bei 21 K siedenden und billigeren Wasserstoff ermöglichen. Neben dem schon bekannten Nb_3Ge ($T_c \sim 23$ K) ist eine hohe Sprungtemperatur (> 25 K) für Nb_3Si in der A15-Struktur zu erwarten.

In dieser Arbeit werden die Bedingungen für die Darstellung von Nb_3Si in der A15-Struktur untersucht.

3. Die A15-Struktur (Cr_3Si-Struktur)

Seit den fünfziger Jahren nimmt die A15-Struktur bei der Suche nach Supraleitern mit hohen Sprungtemperaturen eine besondere Rolle ein. Fast alle supraleitenden Verbindungen mit hohen Sprungtemperaturen liegen als A15-Verbindung vor. A15-Supraleiter wurden zuerst 1953 durch Hardy und Hulm (2) (3) entdeckt. Ihr V_3Si mit einer Sprungtemperatur T_c = 17,1 K lag 2 K höher als NbN (B1 ≙ NaCl-Struktur), das für mehrere Jahre den Sprungtemperaturrekord innehatte. Seitdem blieben stets A15-Verbindungen an der Spitze: Matthias et al. (4) fanden Nb_3Sn mit einer Sprungtemperatur von 18,05 K. 1967 erreichte die ternäre Verbindung $Nb_3(Al_{0.8}Ge_{0.2})$ 20 K (5). Der Rekord liegt seit 1974 trotz intensiver Forschung auch heute noch bei der Verbindung Nb_3Ge mit 23,1 K (6) bzw. 23,6 K (± 0.2 K) (7). 1975 wurden von Dew-Hughes (8) 66 Verbindungen mit A15-Struktur, von denen 46 supraleitend sind, angegeben. 1977 stellte Wiesinger (9) eine umfangreichere Liste mit 90 A15-Verbindungen zusammen.

3.1. Strukturbeschreibung der A15-Struktur

Fälschlicherweise wurde die A15-Struktur nach ihrer Entdeckung 1931 zunächst als β-Wolfram-Struktur bezeichnet. Man findet diese Bezeichnung manchmal auch heute noch. Das β-W lag als W_3O vor, wie später gezeigt werden konnte (10). Die richtige Bezeichnung ist Cr_3Si-Struktur. Meistens wird allerdings die Bezeichnung "A15" nach dem (veralteten) Strukturbericht-System gewählt. In der A15-Struktur A_3B kann eines der Übergangsmetalle Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo und W das Element A bilden. Die möglichen B-Elemente sind im Periodensystem weiter gestreut, hauptsächlich sind es die Elemente der Hauptgruppen IIIA und IVA, sowie die Edelmetalle Os, Ir, Pt und Au.

Die A15-Struktur bildet die Raumgruppe $Pm3n - O_h^3$. Sie gehört zum Frank-Kaspar-Typ. Die kleinste Polyedereinheit ist ein verzerrtes Tetraeder. Die Struktur besitzt keine Oktaederlücke. In ihr bilden die B-Atome ein raum-

zentriertes, kubisches Teilgitter, die A-Atome lineare, zueinander orthogonale Ketten, die die gesamte Struktur entlang den 100-Richtungen an den Würfelflächen durchziehen (Abb. 1).

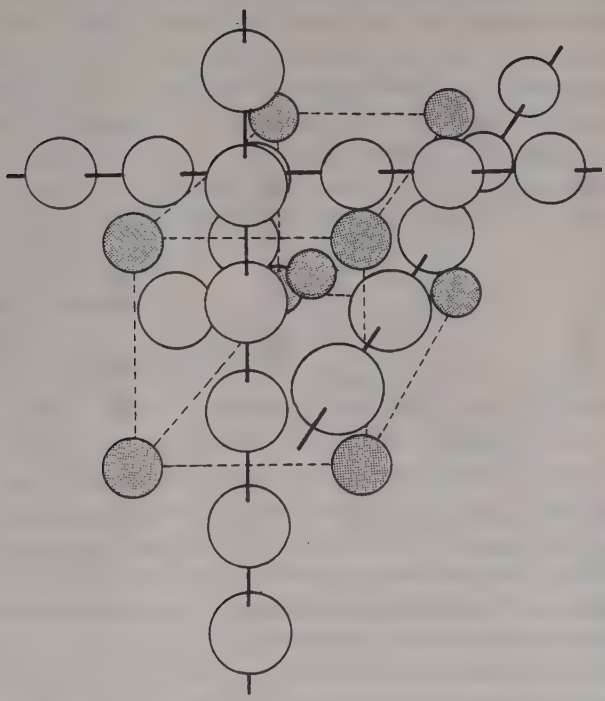
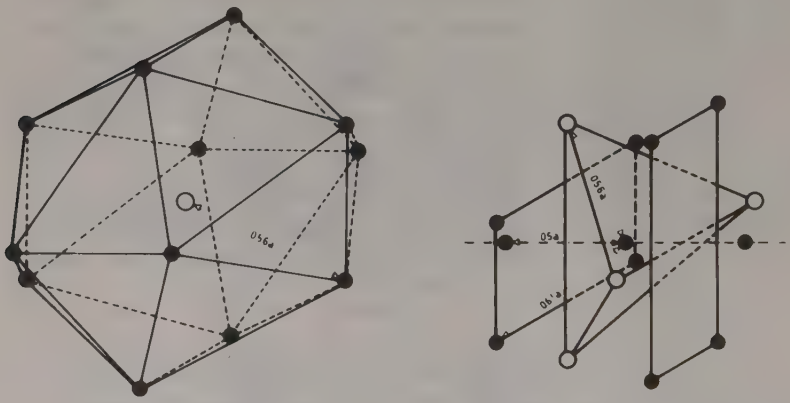


Abb. 1: Die A15-Struktur A_3B: Weiße Kugeln: A-Ketten, schraffierte Kugeln B-Atome.

Betrachtet man die Einheitszelle, so besetzen zwei B-Atome die Positionen 0, 0, 0 und 1/2, 1/2, 1/2 (Punktlage 2(a)). Die A-Atome befinden sich paarweise auf den Würfelseiten in den Positionen 1/4, 0, 1/2; 1/2, 1/4, 0; 0, 1/2, 1/4; 3/4, 0, 1/2; 1/4, 3/4, 0; 0, 1/2, 3/4; (Punktlage 6 (c)). Die B-Atome haben 12 A-Atome als nächste Nachbarn im Abstand $r_A + r_B = a \cdot \sqrt{5}/4 = 0{,}56\ a$. Diese A-Atome bilden ein irreguläres Ikosaeder (Abb. 2) (11).



Koordinationspolyeder für B-Atome

Koordinationspolyeder für A-Atome

Abb. 2: Koordinationspolyeder für B-Atome und A-Atome in der A15-Struktur A_3B. ● ≙ A; o ≙ B (11).

Die A-Atome besitzen die höhere Koordinationszahl 14, da jedes A-Atom umgeben ist von 2 A-Atomen im Abstand $a/2 = 0{,}5\ a$ (≙ Intrakettenabstand $A_1 - A_1$), 4 B-Atomen im Abstand $a \cdot \sqrt{5}/4 = 0{,}56\ a$ und 8 weiteren A-Atomen im Abstand $a \cdot \sqrt{6}/4 \approx 0{,}61\ a$ (≙ Interkettenabstand $A_1 - A_2$) (Abb. 2), (a = Gitterparameter; r_A, r_B sind die Atomradien von A bzw. B).

3.2. Empirische Beziehungen für die A15-Struktur

Eine geschlossene Theorie über die Kriterien für eine hohe Sprungtemperatur bei A15-Verbindungen gibt es noch nicht. Trotzdem ist die Abhängigkeit der Sprungtemperatur von den Eigenschaften der A15-Verbindungen nicht willkürlich, sondern von verschiedenen Gesetzmäßigkeiten und Regeln bestimmt. Sie sind hauptsächlich aus dem umfangreichen empirischen Material entwickelt worden und geben einen guten Anhaltspunkt für die weitere Suche nach neuen Verbindungen und höheren Sprungtemperaturen in dieser Strukturklasse. Die Beziehungen umfassen geometrische (z.B. Radienverhältnis r_A/r_B, Gitterkonstante a_o, Stöchiometrie, Platzwechseldefekte, Fernordnungsgrad und andere Gitterstörungen), elektrochemische (z.B. die Regel von Matthias) und thermodynamische (z.B. Homogenitätsbereich, Metastabilität bei A15-Phasen) Eigenschaften der A15-Verbindungen A_3B.

3.2.1. Die orthogonalen Ketten

Das auffallendste Strukturelement in der A15-Struktur ist das System der zueinander orthogonalen A-Ketten. Die einzigartigen Supraleitungseigenschaften der A15-Verbindungen werden besonders diesen Ketten zugeschrieben. 1964 hat Weger (12) als erster auf die Bedeutung dieser Ketten hingewiesen. Er zeigte mit einer Näherungsrechnung, daß die 3d-Bänder von V_3Ga und V_3Si im wesentlichen eindimensionale Eigenschaften besitzen. Die Elektronenzustandsdichte hat ein scharfes Maximum bei oder in der Nähe der Fermi-Energie E_f. Dies ist charakteristisch für ein eindimensionales wechselwirkendes Elektronengas. Klein et al. (13) führen die Supraleitfähigkeit bei hohem T_c für A15-Verbindungen am Beispiel V_3Si auf die d-Elektronen des Übergangsmetalls V in den V-Ketten zurück: In einer perfekt geordneten, stöchiometrischen A15-Struktur sind diese d-Elektronen entlang der linearen V-Ketten lokalisiert und geben diesen einen pseudo-eindimensionalen Charakter. Diese Eindimensionalität der Leiterketten ist nach der Theorie verantwortlich für die hohe Sprungtemperatur dieser Verbindungen.

Unordnung und Nichtstöchiometrie bewirken eine Erniedrigung von T_c. Zwei Fälle von Störungen in A15-Verbindungen A_3B sind denkbar:

a. B-Atome besetzen A-Kettenplätze und unterbrechen die Ketten; dies geschieht entweder durch Platzwechseldefekte, wobei A-Atome auf das B-Teilgitter gehen, oder durch Nichtstöchiometrie mit B-Überschuß, wobei das B-Teilgitter erhalten bleibt.

b. Bei einer Nichtstöchiometrie mit A-Überschuß bleiben die Ketten aus A-Atomen erhalten, der Überschuß geht entweder auf B-Plätze oder es bilden sich Leerstellen auf B-Plätzen.

Für den Fall a. führt die Unterbrechung der A-Ketten zur Störung der Eindimensionalität der Ketten und damit zur Erniedrigung der Sprungtemperatur. Der Fall b. ist etwas komplizierter. Nach der Theorie wird auch für den Fall, daß A-Atome auf den B-Plätzen sitzen, eine Störung der eindimensionalen Leitung angenommen, da die leitenden d-Elektronen nicht mehr ausschließlich entlang der drei Ketten lokalisiert wären. Das steht in ganz guter Übereinstimmung mit den Atomabständen in der A15-Struktur, der A-B-Abstand beträgt 0,56 a, ist also etwas größer als der Intrakettenabstand 0,5 a, aber kleiner als der Interkettenabstand 0,61 a. Werden im Fall b. Leerstellen auf den B-Plätzen angenommen, wäre nach der Theorie keine Erniedrigung der Sprungtemperatur zu erwarten.

Einen ganz anderen Ansatz zum Nachweis der Bedeutung ungestörter A-Ketten in A15-Verbindungen A_3B verfolgt Wang (14-18): Die 28 A15-Verbindungen, von denen Phasendiagramme und Sprungtemperaturen bekannt sind, lassen sich in zwei Gruppen unterteilen. Die erste Gruppe besteht aus Verbindungen, deren Phasenbreite nur zur A-reichen Seite der Stöchiometrie ausgedehnt ist, die zweite Gruppe aus Verbindungen, deren Homogenitätsbereich zu beiden Seiten oder nur zur B-reichen Seite der Stöchiometrie ausgedehnt ist. Nur die Verbindungen der ersten Gruppe besitzen eine hohe Sprungtemperatur, während die Verbindungen der zweiten Gruppe keine oder nur eine geringe Supraleitfähigkeit zeigen.

Die Verbindungen der ersten Gruppe folgen einer charakteristischen Beziehung zwischen der Sprungtemperatur T_c und dem Homogenitätsbereich (solid solution range, SSR) (Abb. 3 und 4) (18). Nach der dargestellten Theorie ist diese Aufteilung in zwei Gruppen einigermaßen zu verstehen.

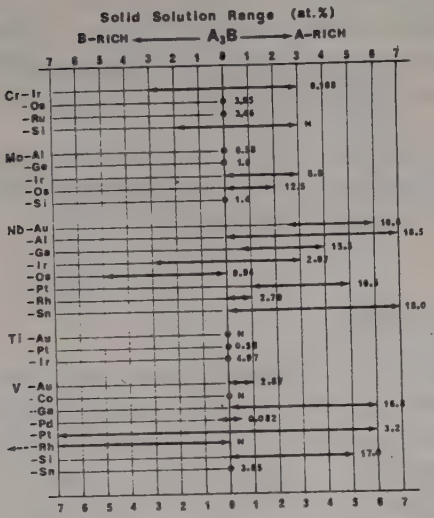


Abb. 3

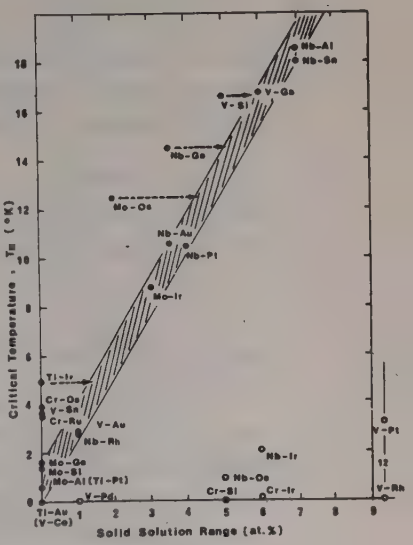


Abb. 4

Abb. 3: Die Homogenitätsbereiche für 28 A15-Verbindungen (schwarze Pfeile). Die schwarzen Punkte bezeichnen "keine Phasenbreite", die Zahlen die betreffenden Sprungtemperaturen. N heißt nicht supraleitend bis 0,015 K. (18).

Abb. 4: T_c aufgetragen gegen die Phasenbreite für 28 A15-Verbindungen A_3B. Verbindungen mit einer Phasenbreite nur zur A-reichen Seite sind mit schwarzen Kreisen gekennzeichnet. Verbindungen mit Phasenbreiten zu beiden Seiten der Stöchiometrie haben weiße Kreise. Pfeile charakterisieren Abweichungen von der T_c-SSR-Beziehung. (18).

Bei der ersten, d.h. A-reichen Gruppe mit hohen Sprungtemperaturen bleiben die A-Ketten intakt, darüber hinaus können A-Atome noch auf B-Plätze gehen oder es bilden sich Leerstellen auf B-Plätzen. Nach der Theorie (Abschnitt 3.2.1.) müßten allerdings alle Stöchiometrieabweichungen zur A-reichen Seite nur durch B-Leerstellen erzielt werden. Das erscheint sehr unwahrscheinlich. Möglicherweise muß eine Unterscheidung getroffen werden zwischen einer (schwächeren) Störung durch die Besetzung von B-Plätzen mit A-Atomen und einer direkten Unterbrechung der A-Ketten durch B-Atome.

Die sehr geringen Sprungtemperaturen der zweiten Gruppe erklären sich nach der Theorie durch die Unterbrechung der A-Ketten durch substituierende B-Atome.

3.2.2. Die Regel von Matthias

Die von Matthias (19-21) 1955 gefundene Beziehung zwischen der Sprungtemperatur T_c und der Valenzelektronenkonzentration e/a (= Gesamtzahl der Valenzelektronen pro Anzahl der Atome) mit höchsten T_c-Werten für 4,7 und 6,4 Elektronen pro Atom wurde ursprünglich als eine generelle Eigenschaft für supraleitende Verbindungen angesehen. Das steht in Zusammenhang mit der BCS-Theorie (22). Danach nimmt die Sprungtemperatur mit der Zustandsdichte N_ξ Elektronen an der Fermioberfläche zu. N_ξ hat für die d-Elektronen der Mischkristalle aus Elementen der 4. - 6. Periode (Langperioden) des Periodensystems Maxima bei Elektronenkonzentrationen e/a = 4,5 und 6,5. Bei den A15- und NaCl-Strukturen treten ähnliche Maxima auf.

Die Bedeutung der Matthias'schen Regel zeigte sich an der Entdeckung einer ganzen Reihe bis dahin unbekannter supraleitender Verbindungen, z.B. Mo_3Os und Mo_3Ir. Von einer allgemeinen Gültigkeit dieser Beziehung kann man aber heute nicht mehr sprechen. Einige Strukturen haben für das höchste T_c einen anderen Wert e/a: z.B. die Pu_2C_3-Struktur bei 4 (23). Ähnliches gilt für die Chevrel-Phasen; bei einem Wert e/a bei 6 liegen sowohl die Verbindungen mit niedrigsten als auch mit höchsten Sprungtemperaturen (24)(25).

Für die A15-Verbindungen ist die Beziehung von Matthias allerdings nach wie vor zutreffend. Hat eine A15-Verbindung ein e/a-Verhältnis von ca. 4,7 oder 6,4, so kann sie möglicherweise eine hohe Sprungtemperatur besitzen (Abb.5) (26).

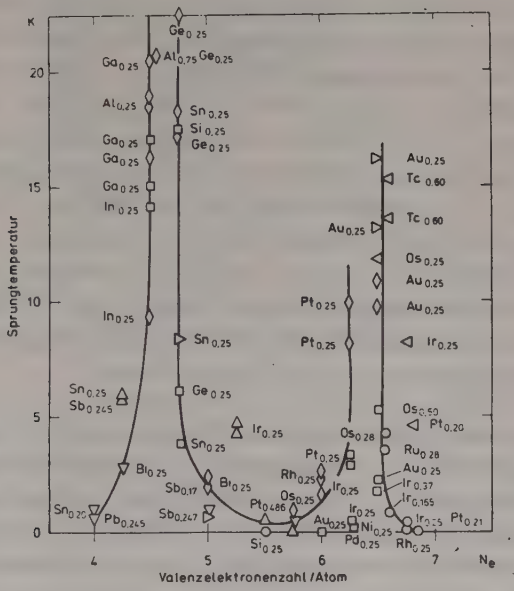


Abb. 5: Sprungtemperatur von A15-Verbindungen als Funktion der Valenzelektronenzahl/Atom. △ = Zr; ▽ = Ti; □ = V; ◇ = Nb; ▷ = Ta; ○ = Cr; ◁ = Mo. (26).

Ein Beispiel: Für Nb_3Sn ergibt sich:

3 x 5 = 15 Valenzelektronen für 3 Nb
1 x 4 = 4 Valenzelektronen für 1 Sn
19 Valenzelektronen für 4 Atome
e/a = 19/4 = 4,75.

Nb_3Sn ist ein Supraleiter mit hoher Sprungtemperatur (seit 1964: 18,3 K (27). Dieselbe Valenzelektronenkonzentration besitzen Nb_3Ge (1963: 6 K (28); 1965: 17 K (29); 1973: 23 K (6)) als derzeitiger Rekordhalter und auch Nb_3Si (z.Z. erst ~ 9 K (Abschnitt 6.6.).

3.2.3. Die Art des A-Elementes in A15-A_3B

Auf die Höhe der Sprungtemperatur in A15-Verbindungen A_3B hat nach Wiesinger (9) u.a. die Art des A-Elementes einen wesentlichen Einfluß. Experimente zeigen, daß Nb unter den Elementen den höchsten T_c-Wert aufweist (z.B. V: 5,3 K; Nb: 9,3 K; Ta: 4,5 K), aber auch bei vergleichbaren Verbindungen zeigen diejenigen die Nb enthalten ein höheres T_c (z.B. bei Legierungen: $V_{0.58}Ti_{0.42}$: 7,52 K; NbTi: 9,3 K; $Ta_{0.52}Ti_{0.48}$: 7,86 K oder $V_{0.6}Zr_{0.4}$: 8,3 K; NbZr: 10,8 K; $Ta_{0.7}Zr_{0.3}$: 6,5 K; bei den Carbiden: VC: 3,2 K; NbC: 11,1 K; TaC: 10,1 K; bei den Nitriden: VN: 8,5 K; NbN: 16 K; TaN: 8,68 K). Es wundert daher nicht, daß auch bei den A15-Verbindungen die Verbindungen Nb_3X (X = Element der Hauptgruppen IIIA, IVA) die höchsten Sprungtemperaturen erreichen (z.B. V_3Sn: 4,3 K; Nb_3Sn: 18,3 K; Ta_3Sn: 6,4 K). Die Ausnahme Nb_3In (8 K) gegenüber V_3In (13,9 K) ist durch eine Stöchiometrieabweichung bei Nb_3In erklärbar.

Diese Eigenschaft des Elementes Nb hängt möglicherweise mit der im Vergleich zu den übrigen Elementen der Nebengruppe VB (V, Ta) veränderten Elektronenkonfiguration zusammen: V: $[Ar]3d^34s^2$; Nb: $[Kr]4d^45s^1$; Ta: $[Xe]4f^{14}5d^36s^2$. Eine hohe d-Elektronendichte, wie hier beim Nb, wird nach der Theorie für eine hohe Sprungtemperatur bei A15-Verbindungen verlangt (Abschnitt 3.2.1.).

3.2.4. Das Radienverhältnis r_A/r_B in A15-A_3B

Laves (30) hat beobachtet, daß das Radienverhältnis r_A/r_B bezogen auf Goldschmidt CN 12 bei A15-Verbindungen nahe bei 1 liegt. Hartsough (31) berechnet auf der Grundlage von Goldschmidt CN 12 Radien für 48 A15-Phasen einen Durchschnittswert für r_A/r_B von 0,987. Faßt man die verschiedenen Radienverhältnisse in Abschnitte von 0,04 zusammen, ergibt sich die Graphik der Abb. 6. 26 Phasen liegen bei einem Verhältnis von 0,92 - 1,00; 22 Phasen im Bereich 1,00 - 1,08. Beide Bereiche zusammen umfassen 80% der herangezogenen Phasen. Anders ausgedrückt, die stabile A15-Struktur ist immer dann begünstigt, wenn der Radius von B weniger

als 8% vom Radius von A abweicht.

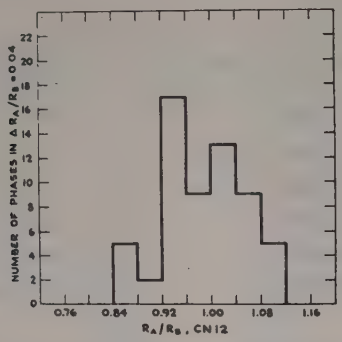


Abb. 6: Anzahl der A15-Phasen in Abhängigkeit vom Radienverhältnis r_A/r_B (Goldschmidt CN 12) (31).

Liegt das Radienverhältnis deutlich über 1 (z.B. bei 1,06), wird die Struktur instabiler. Das begünstigt eine höhere Sprungtemperatur. Auf diesen Zusammenhang weisen Ashkin und Gavaler (32) hin. Ordnet man die Reihe Nb_3Sn, Nb_3Al, Nb_3Ga, Nb_3Ge und Nb_3Si nach ihren Gitterkonstanten, bzw. Radienverhältnissen, so steht eine abnehmende Gitterkonstante, bzw. ein zunehmendes r_A/r_B-Verhältnis in Beziehung zu einer zunehmenden Sprungtemperatur (Tab. 1). Der gleiche Wert r_A/r_B für Nb_3Ga und Nb_3Ge, trotz unterschiedlicher Gitterkonstanten, erklärt sich daher, daß die Radienverhältnisse auf Grundlage von Metallradien und nicht von Gellerradien (Abschnitt 3.2.5.) berechnet werden. Mit einem Radienverhältnis von 1,06 sind Nb_3Ga und Nb_3Ge in der stöchiometrischen Zusammensetzung schon metastabil, für ein Radienverhältnis von ~ 1,10 dürfte die kritische Höchstgrenze erreicht sein, was sich an der Instabilität für Nb_3Si in der A15-Struktur ablesen läßt. Bei weiterer Stauchung der Ketten wird die Struktur in stabilere Konkurrenzphasen ausweichen.

Tabelle 1: Vergleich zwischen Gitterkonstante a_o, Radienverhältnis r_A/r_B und Sprungtemperatur T_c (T_c für Nb_3Si geschätzt (34)).

	Gitterkon. a_o [Å] (33)	r_A/r_B	T_c [K]
Nb_3Sn	5,289	0,93	18,3
Nb_3Al	5,183-5,187	1,03	18,9
Nb_3Ga	5,165	1,06	20,7
Nb_3Ge	5,139	1,06	23,1
Nb_3Si	5,08	1,10	>25

3.2.5. Die Gitterkonstante a_o in A15-A_3B

Nach Hopfield (35) soll eine höhere Sprungtemperatur erreicht werden, wenn in einer gegebenen A15-Verbindung A_3B die Abstände zwischen den A-Atomen (z.B. durch die Erhöhung des Ordnungsgrades) entlang der Ketten weiter verkleinert werden können. Auch in den thermodynamisch stabilen A15-Verbindungen sind die A-Atomradien gegenüber den normalen Metallradien schon um ca. 10% gestaucht. Denn Nb_3Sn in der A15-Struktur hat eine Gitterkonstante von 5,289 Å; rein additiv aus den Metallradien zusammengesetzt, ergäbe sich eine Gitterkonstante von 4 x 1,47 Å = 5,88 Å.

Um den Spielraum einer weiteren Verkürzung der Ketten (d.h. Reduzierung der Gitterkonstanten) beurteilen zu können, werden die Gellerradien herangezogen, aus denen durch eine einfache Beziehung die theoretischen Gitterkonstanten der A15-Phasen berechnet werden können. Geller (36)(37) leitete einen Satz effektiver CN12-Radien ab, die auf dem Berührungsabstand A-B in A15-Verbindungen beruhen. Aus diesen Radien errechnet sich dann die Gitterkonstante nach:

$$a_o = 4/\sqrt{5}\,(r_A + r_B)$$

Überarbeitet wurden die Gellerradien auf Grund neuer Daten von Johnson und Douglass (34). Diese korrigierten A15-Radien finden heute meistens Verwendung (Tab. 2). Weitere Berechnungen gehen auf Nevitt (38), Tarutani und Kudo (33) und Paufler (39) zurück.

Tabelle 2: Metallradien und korrigierte Gellerradien für Elemente A und B in A15-Verbindungen A_3B nach Johnson und Douglass (34).

Element	Metallic radius	Revised A-15 radius	
		B Non-transition	*B Transition*
A Elements			
Ti	1.45	1.48	1.44
Zr	1.60	1.71	1.65
V	1.36	1.31	1.31
Nb	1.47	1.51	1.51
Ta	1.46	1.50	1.50
Cr	1.28	1.22	1.24
Mo	1.40	1.39	1.41
B Elements		*A Always transition*	
Tc	1.34	1.35	
Ru	1.32	1.38	
Os	1.34	1.37	
Co	1.26	1.31	
Rh	1.34	1.36	
Ir	1.35	1.37	
Ni	1.24	1.32	
Pd	1.37	1.38	
Pt	1.38	1.37	
Au	1.44	1.41	
Cd	1.52	1.45	
Hg	1.55	1.45	
Al	1.43	1.39	
Ga	1.39	1.38	
In	1.57	1.45	
Tl	1.71	1.45	
Si	1.34	1.33	
Ge	1.39	1.36	
Sn	1.58	1.45	
Pb	1.75	1.44	
As	1.48	1.35	
Sb	1.61	1.44	
Bi	1.82	1.46	

Eine ganze Reihe von Untersuchungen liegen über die Beziehung zwischen T_c und a_o vor. Je kleiner a_o wird (dem entspricht eine größere Metastabilität durch die gestauchten Nb-Ketten), desto höher T_c. Um den Zusammenhang a_o-T_c experimentell zu beweisen, bestrahlten Sweedler und Cox (40) supraleitendes Nb_3Al mit Neutronen. Bei stärker werdenden Bestrahlungsdosen sinkt die Sprungtemperatur bei gleichzeitiger Aufweitung der Gitterkonstanten a_o (Abb. 7). Die Abhängigkeit der Sprungtemperatur von der Gitterkonstanten ist bei geringen Strahlungsdosen linear.

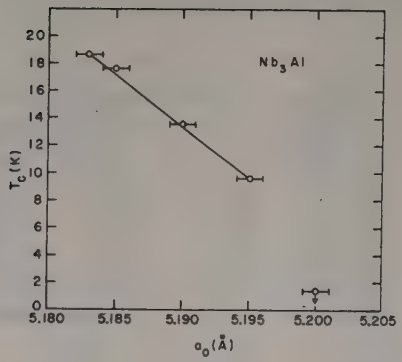


Abb. 7: Sprungtemperatur T_c als Funktion der Gitterkonstanten a_o für neutronenbestrahltes Nb_3Al (40).

Noolandi und Testardi (41) entwickeln eine Abhängigkeit der Erniedrigung von T_c (jeweils bezogen auf die für jede Verbindung höchste bekannte Sprungtemperatur) von dem Anwachsen der Gitterkonstanten bei einer Vielzahl Proben auf der Basis von Nb, bei unterschiedlichster Stöchiometrie, Darstellungsweise und Behandlung der Proben (Abb.8).

Einen Aufwärtstrend für T_c stellte Hammond (42) fest, wenn der Nb-Nb-Abstand in Nb_3X-Verbindungen durch Austausch der X-Elemente geringer wird (Sn, Al, Ga, Ge). Die Abbildung 9 zeigt T_c in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten.

Den direkten Zusammenhang zwischen der Gitterkonstanten a_o und der chemischen Zusammensetzung A_xB verschiedener A15-Phasen zeigt ein Diagramm von Müller (Abb. 10) (43). Bei einem Radienverhältnis $r_A/r_B < 1$ nimmt die Gitterkonstante mit steigendem B-Anteil zu (z.B. bei Nb_xSn), umgekehrt fällt sie bei einem Radienverhältnis > 1 (z.B. bei Nb_xAl). Aber, wie besonders die Arbeiten von Sweedler (40) zeigen, darf man von der Gitterkonstanten nicht direkt auf die Stöchiometrie schließen. Eine Aufweitung der Gitterkonstanten gegenüber dem idealen Wert kann somit immer zwei

Ursachen haben: Entweder die Abweichung von der Stöchiometrie zur A-reichen Seite (Ausnahme Nb_3Sn, da Sn einen größeren Atomradius hat als Nb) oder/und Gitterstörungen, wie der Verlust an Gittersymmetrie oder Platzwechseldefekte. Die Streuung der von Müller zusammengestellten Daten (Abb. 10) wird hierin ihre Ursache haben.

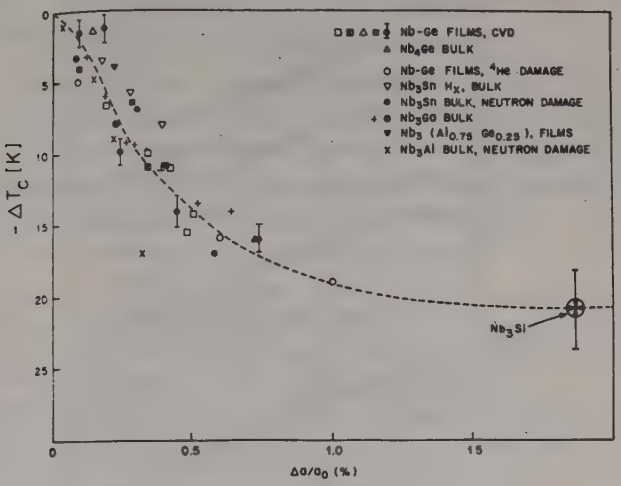


Abb. 8: Erniedrigung von T_c als Funktion der Expansion der Gitterkonstanten für A15-Nb_3X-Verbindungen (41).

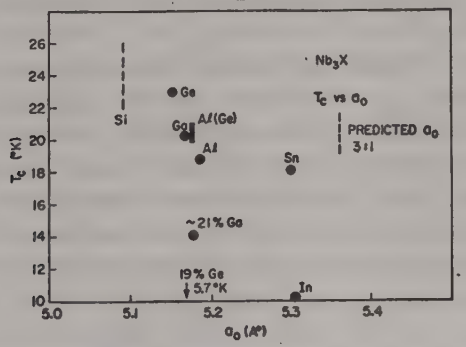


Abb. 9: Gemessenes T_c in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten a_0 für Nb_3X-Verbindungen. Das vorausgesagte T_c für Nb_3Si bei idealer Gitterkonstanten ist gestrichelt angegeben. (42).

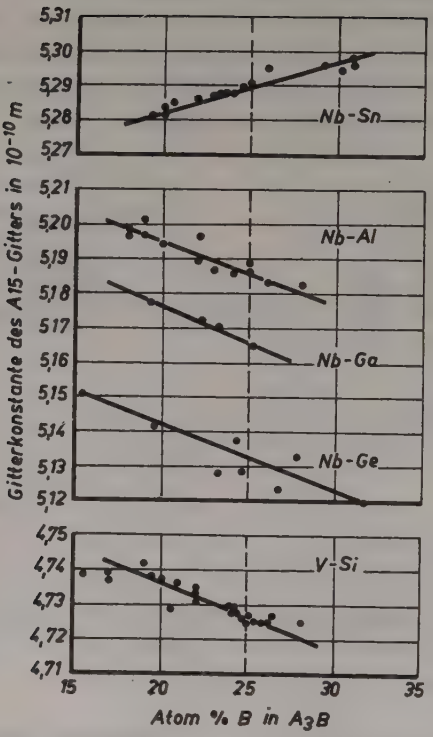


Abb. 10: Beeinflussung der Gitterkonstante von binären A15-Phasen durch Stöchiometrieabweichung (43).

Eine möglichst kleine Gitterkonstante bei A_3B-Verbindungen (wo $r_B < r_A$) ist nur eine wichtige Voraussetzung für ein hohes T_c. Die Stöchiometrie darf aber nicht zur B-reichen Seite der Zusammensetzung (d.h. At% B > 25%) abweichen, dies hätte zwar eine Verkleinerung der Gitterkonstanten zur Folge, aber die Ketten würden gleichzeitig durch den Einbau von B-Atomen gestört werden, was wiederum ein Absinken von T_c zur Folge hätte.

3.2.6. Der Einfluß der Stöchiometrie in A15-A_3B

Für ein hohes T_c bei A15-Verbindungen sollte möglichst die ideale stöchiometrische Zusammensetzung 3 : 1 erreicht werden. Ein Maximum der Sprungtemperaturen bei der stöchiometrischen Zusammensetzung wird für folgende wichtige A15-Phasen gefunden: Nb-Pt (44), Nb-Ga (45)(46), V-Ga (47)(48), Nb-Ge (49). Und bei Nb-Al möglichst in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung (47).

Wiesinger (9)(50) untersuchte die A15-Phasen mit den bisher höchsten T_c-Werten (Nb_3Ge, Nb_3Ga, Nb_3Al, Nb_3Sn, V_3Si, V_3Ga). Bei Abweichungen von 5 At% von der stöchiometrischen Zusammensetzung A_3B zu A- und zu B-reicheren Zusammensetzungen innerhalb des Homogenitätsbereiches fallen die Sprungtemperaturen 6 - 8 K ab.

Webb et al. (51) diskutieren den Einfluß der Zusammensetzung auf T_c für Nb_3X (wobei X = Ge, Ga, Al, Sn und Pt) bei der Nb-reichen Seite von Nb_3X. Die durchschnittliche Konzentrationsabhängigkeit von T_c liegt zwischen - 1,3 und - 2,6 K pro At% Nb. Die höchste beobachtete Sprungtemperatur liegt auch hier wieder bei oder in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung.

Angezweifelt wurde dieser entscheidende Einfluß der Stöchiometrie auf T_c für Nb-Sn und Nb-Ge durch Testardi et al. (52) und Poate et al. (53). Die Autoren finden ihre hohen T_c-Werte für Nb_3Ge bei einem Zusammensetzungsverhältnis Nb/Ge = 2,6 - 3,3. Dies schließt die stöchiometrische Zusammensetzung (Nb/Ge = 3) ein. Für Filme mit höchstem T_c (~ 23 K) geben sie den sehr großen Bereich der Zusammensetzung Nb/Ge von 2,6 bis 3 an. Das würde bedeuten, daß höchste T_c-Werte bei Ge-reichen Zusammensetzungen zu erzielen sind, d.h. daß Ge Nb-Gitterplätze besetzt und die Integrität der Nb-Ketten gestört wird. Ein Beispiel: Für das Verhältnis Nb/Ge ~ 2,5 wird noch ein T_c von 20 K gefunden. Unter der Annahme reiner Platzwechseldefekte wären dann 5% der Nb-Plätze in den Ketten durch Ge besetzt. Die Autoren vermuten, daß den ungestörten Nb-Ketten nicht die große Bedeutung beigemessen werden kann, wie immer angenommen. Diese Ver-

mutung konnte bisher nur durch Dayem et al. (54) bestätigt werden. Durch epitaktisches Aufwachsen auf Nb_3Ir-Substrate konnten sie den Homogenitätsbereich von einphasigem Nb_3Ge bis 26,3 At% Ge ausdehnen, entsprechend einem T_c von ~20 K. Die höchsten T_c-Werte (~ 22 K) wurden allerdings auch hier nur bei stöchiometrischer Zusammensetzung gemessen.

Sweedler et al. (55) bezweifeln das Ergebnis von Testardi et al. (52) und Poate et al. (53) und führen die Widersprüche auf Schwierigkeiten einer exakten Bestimmung der chemischen Zusammensetzung bei den untersuchten Verbindungen zurück. So kann auch heute noch die Zusammensetzung der Proben oft nicht genauer als 1 - 2 At% angegeben werden. Daher vermuten Sweedler et al., daß der höchste T_c-Wert im Nb-Ge-System nur bei stöchiometrischer Zusammensetzung zu finden ist. Diese Annahme ist mit Untersuchungen bei anderen A15-Phasen in Übereinstimmung, aber eine endgültige Klärung dieses Problems steht noch aus.

Auf ein Problem soll hier noch hingewiesen werden. Die stöchiometrische Zusammensetzung ist nicht immer einfach von einem anderen Parameter, dem Fernordnungsgrad (long range order = LRO), der auch die Sprungtemperatur beeinflußt (Abschnitt 3.2.8.), zu trennen. Auf die Verknüpfung beider Effekte weist Dew-Hughes (8) hin, da bei einem LRO-Parameter S = 1 (d.h. ideale Fernordnung, Abschnitt 3.2.8.) die Verbindung zugleich die ideale Zusammensetzung 3 : 1 haben muß.

Flükiger und Jorda (46) untersuchten den Einfluß von Stöchiometrie und Gitterordnung auf die Supraleitfähigkeit bei Nb_3Ga und V_3Ga. Die Veränderungen von T_c für V_3Ga ordnen sie ausschließlich dem LRO-Effekt zu, während im Falle des Nb_3Ga die Zusammensetzung und der LRO-Effekt eine Rolle spielen. Nb_3Ga ist in der stöchiometrischen Zusammensetzung bei tiefen Temperaturen metastabil. Die Phasengrenze zur Ga-reichen Seite liegt bei etwa 20,5 At% Ga (< 1000 °C). Bei steigenden Temperaturen wandert die Ga-reiche Phasengrenze bis maximal 25 At% Ga (1740 °C). Wird eine schmelzmetallurgisch dargestellte Nb-Ga-Probe mit der

Zusammensetzung $Nb_{74}Ga_{26}$ getempert, lassen sich entsprechend der Tempertemperatur Gitterordnungs- und Stöchiometrieeffekte getrennt beobachten. Bei niedrigen Tempertemperaturen 500 - 750 °C ordnet sich das Gitter, der Fernordnungsgrad nimmt zu, die Sprungtemperatur steigt aufgrund des LRO-Effektes leicht von 15 auf 16 K. Zwischen 750 und 1100 °C tritt Segregation ein, es entsteht eine Nb-reiche A15-Phase mit geringem T_c: ~ 9 K. Zwischen 1100 und 1740 °C verändert sich die Stöchiometrie der A15-Phase bis zur thermodynamisch stabilen idealen Zusammensetzung von 25 At% Ga bei 1740 °C. Durch diesen Stöchiometrieeffekt steigt die Sprungtemperatur wieder von 9 K auf 17 K. V_3Ga dagegen ist bei allen Temperaturen in der stöchiometrischen Zusammensetzung stabil, der Stöchiometrieeffekt tritt hier nicht auf, und der LRO-Effekt kann isoliert untersucht werden.

3.2.7. Das Restwiderstandsverhältnis R_{300K}/R_{25K}

Ein Maß für die Ordnung des Gitters ist das Restwiderstandsverhältnis R_{300K}/R_{25K}. Dieser Wert ist bei einer gegebenen Verbindung um so größer, je besser die Ordnung im Gitter ist. Dabei ergeben sich für die Abhängigkeit T_c vom Restwiderstandsverhältnis charakteristische Kurven (Abb.11) (52). Testardi et al. (52)(56) haben 130 Nb-Ge-Filme von unterschiedlicher Herstellungsart, Ordnungsgrad und chemischer Zusammensetzung zusammengefaßt. Für ein Widerstandsverhältnis bis 1,3 wird ein T_c von 15 K erreicht, für 2 bis 3 entsprechend 21 - 23 K.

Für andere A15-Phasen ergeben sich ähnliche Kurven, aber mit höheren Werten für das Restwiderstandsverhältnis; als jeweils höchste Werte R_{300K}/R_{25K} werden von Poate et al. (53)angegeben: Nb_3Sn: ~ 5; V_3Si: ~ 20; V_3Ge: ~ 25. Der Wert für metastabiles Nb_3Ge liegt deutlich tiefer als bei anderen A15-Phasen. Testardi et al. (52)(56) vermuten mikroskopische Defekte als Hauptursache, durch die die mittlere freie Weglänge der Elektronen auf ~ 50 Å heruntergedrückt wird und damit in die Größenordnung der Kohärenzlänge gerät.

Der Hinweis auf zunehmende Defekte in der Struktur bei abnehmendem Widerstandsverhältnis wird sehr anschaulich durch Bestrahlungsexperimente von A15-Phasen mit ^{4}He-Partikeln von Poate et al. (57) und Testardi (58) bestätigt. Durch Bombardement werden ähnliche Defekte erzeugt, wie sie bei Filmen, die unter nicht optimalen Bedingungen hergestellt wurden, vorhanden sind. Abb. 12 zeigt bestrahlte Nb-Ge-Filme, die sich in ihrem Restwiderstandsverhältnis entsprechend den Bestrahlungsdosen und den dadurch hervorgerufenen Defekten gut in die allgemeine Kurve einfügen. Ähnliche Beziehungen wie in Abb. 12 existieren auch für Nb_3Sn (53)(59), V_3Si und V_3Ge (60)(61).

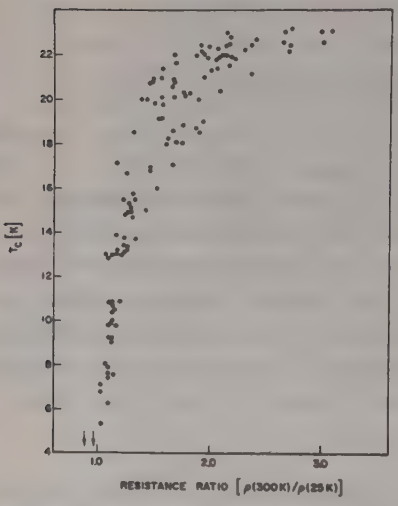


Abb. 11: Beziehung zwischen dem Restwiderstandsverhältnis und der Sprungtemperatur bei verschiedenen Nb_3Ge-Filmen (52).

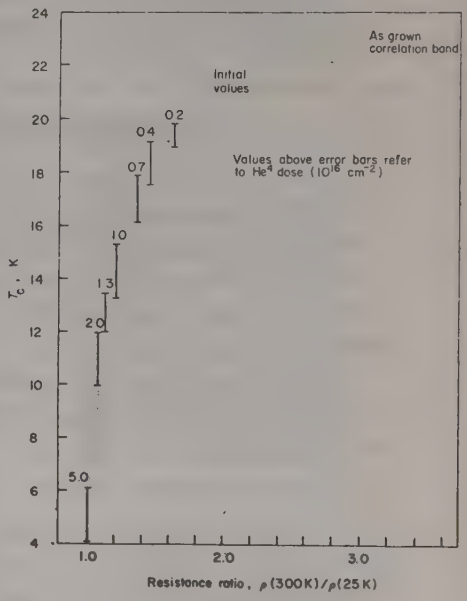


Abb. 12: Restwiderstandsverhältnis in Beziehung zur Sprungtemperatur bei normalen Nb-Ge-Proben (schraffierte Kurve) und für bestrahlte Proben bei verschiedenen Dosen (Balken) (58).

3.2.8. Gitterstörungen

Eine A15-Verbindung sollte, um ein hohes T_c zu erreichen, bei exakter Stöchiometrie möglichst wenig Gitterfehler aufweisen. Dabei bilden die Gitterfehler den übergeordneten Gesichtspunkt, ein ideales Gitter ohne Fehler besitzt zugleich die ideale Stöchiometrie 3 : 1, aber umgekehrt verbietet sich der Schluß, daß eine ideale Stöchiometrie zugleich ein ideales Gitter besitzen muß. Eine besondere Rolle scheinen bei einem gestörten A15-A_3B-Gitter Platzwechseldefekte ($A \longleftrightarrow B$) zu spielen. Die Ordnungsparameter (auch Bragg-Williams long range order parameter)

$$S_A = \frac{P_A - r_A}{1 - r_A} \qquad (0 \leq S_A \leq 1)$$

und

$$S_B = \frac{P_B - r_B}{1 - r_B} \qquad (0 \leq S_B \leq 1)$$

mit P_A (P_B) = Wahrscheinlichkeit, daß ein A-Platz (B-Platz) von einem A-Atom (B-Atom) besetzt ist und r_A (r_B) = Bruchteil der A-Atome (B-Atome) in der binären Legierung, beschreiben das Ausmaß solcher Defekte. Für eine stöchiometrische Verbindung gilt $S_A = S_B$. In einer stöchiometrischen Verbindung ist der beste Ordnungsgrad S = 1, wenn alle A-Atome auf A-Plätzen und alle B-Atome auf B-Plätzen sitzen.

Die Abhängigkeit der Sprungtemperatur T_c von der Ordnung im Gitter wurde zuerst 1961 durch Hanak et al. (62) diskutiert. Die Berechnung des Ordnungsparameters S durch Röntgendiffraktometrie oder Neutronenbeugung ist der gebräuchlichste Weg für die Abschätzung von Platzwechsel-Defekten (40)(63)(55). Die Bedeutung der Long-Range-Order für die A15-Verbindungen weist auf den engen Zusammenhang zwischen den einzigartigen Eigenschaften dieser Verbindungen und der Notwendigkeit ungestörter eindimensionaler Übergangsmetallketten hin (Abschnitt 3.2.1.).

Eine ausführliche Beschreibung von LRO-Einflüssen auf T_c findet sich bei Blaugher et al. (64). Die Autoren zeigen, daß bei A15-Verbindungen, in denen das B-Atom kein

Übergangselement ist, T_c dann am größten ist, wenn der LRO-Parameter S = 1 ist, d.h. wenn sich alle A-Atome auf A-Plätzen und alle B-Atome auf B-Plätzen befinden. Der deutlichste Effekt wird bei V_3Au beobachtet, wo T_c von 0,7 K auf 3,2 K ansteigt, wenn S von 0,80 auf 0,99 anwächst. Das ist eine Steigerung von 450% (65).

Zur weiteren Untersuchung und Charakterisierung der Gitterfehler in A15-Verbindungen gewann in den letzten Jahren der Beschuß mit energiereichen Partikeln an Bedeutung. Bestrahlt wurde mit energiereichen Neutronen (E > 1 MeV) (66 - 69)(40)(55), α-Partikeln (57)(59), Sauerstoffionen (70), 14 MeV-Neutronen (71) und energiereichen Protonen (72). Diese Bestrahlungen führten zu reversiblen Austauschdefekten, deren Gesetzmäßigkeiten im folgenden an Hand des Neutronen- und α-Teilchen-Beschusses erläutert werden sollen.

Sweedler et al. (66 - 69)(40)(55) bestrahlten mit energiereichen Neutronen bei 150 °C bis zu Dosen von 10^{20} ncm^{-2}. Dies führte zu einer erheblichen Erniedrigung der Sprungtemperatur, bei Nb_3Ge um mehr als 16 K. Die Abhängigkeit der Bestrahlungsdosis bei verschiedenen A15-Verbindungen zeigt Abb. 13. Bei höchsten Dosen wird ein Sättigungswert bei 2 - 4 K erreicht. In früheren Arbeiten (66)(68)(69) berichteten Sweedler et al. noch von einem Zurückgehen der Sprungtemperatur auf unter 1 K, was aber auf einen Meßfehler zurückzuführen war. Der jetzt beobachtete Sättigungswert steht in guter Übereinstimmung mit dem Sättigungswert, der durch α-Teilchenbeschuß erzielt wird (57)(59). Erstaunlich, daß verschiedene A15-Verbindungen alle derselben Hauptkurve folgen.

Die einzige Ausnahme ist Mo_3Os. T_c fällt hier nur um ~16% ab, im Vergleich zu 60 - 80% bei anderen A15-Verbindungen. Sweedler et al. (55) vermuten, daß bei Mo_3Os der Fernordnungsgrad eine geringere Rolle spielt, da Mo und Os beides Übergangsmetalle sind. Das würde auf die Bedeutung von gut geordneten Ketten aus einem Übergangsmetall für ein hohes T_c bei A15-Verbindungen hinweisen. Das steht allerdings in Widerspruch zu den Werten für Nb_3Pt.

Die Autoren vermuten, daß Pt als ein Element am Ende der Übergangsmetallserie mit 9 d-Elektronen im Gegensatz zu Os mit 6 d-Elektronen schon mehr Nichtübergangsmetall-Charakter zeigt.

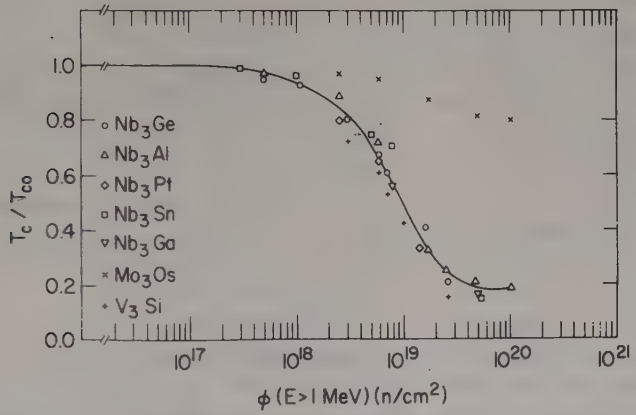


Abb. 13: Abhängigkeit der reduzierten Sprungtemperatur T_c/T_{co} von der Neutronendosis n/cm^2 für einige A15-Verbindungen (55).

Ein wichtiger Effekt bei Bestrahlungsexperimenten an A15-Verbindungen ist ihre Reversibilität. Bei anschließendem Tempern bei ~ 700 °C heilen die Defekte wieder aus, und die ursprüngliche Sprungtemperatur wird wieder erreicht. Abb. 14 zeigt dies für Nb_3Sn.

Genaueren Aufschluß über das Ausmaß der Defekte liefert die Bestimmung des LRO-Parameters S. Besonders gut untersucht worden sind Nb_3Al (40)(55) und Nb_3Ge (55). Es wird eine Abnahme der Ordnung durch Platzwechseldefekte bei wachsender Bestrahlungsdosis festgestellt: Bei geringen Bestrahlungsdosen besteht eine lineare Beziehung zwischen der Abnahme von T_c und der Verringerung von S und zwar - 2,4 K pro %Nb-Plätze, die durch Al-Atome besetzt werden (Abb. 15). Bei Nb_3Ge ist der Zusammenhang zwischen T_c und LRO-Parameter ähnlich, nur fällt hier T_c schneller als bei Nb_3Al: - 3,3 K pro %Nb-Plätze besetzt durch Ge.

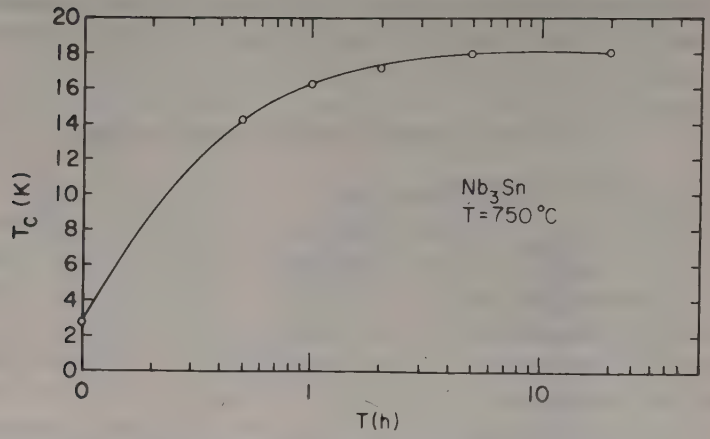


Abb. 14.: Isothermische Temperkurve für neutronenbestrahltes Nb_3Sn. Die Probe wurde mit 5 x 10^{19} n/cm^2 (E > 1 MeV) bestrahlt. Ursprüngliches T_c = 18,1 K (55).

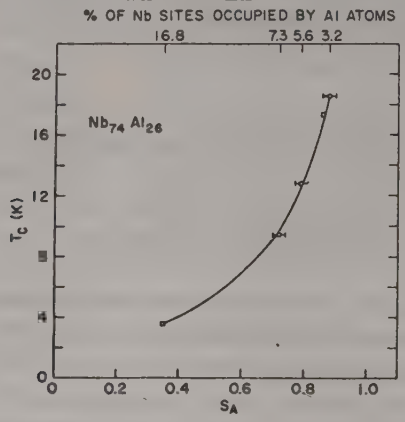


Abb. 15: Die Sprungtemperatur T_c in Abhängigkeit vom LRO-Parameter S_A für neutronenbestrahltes Nb_3Al. S_A bezieht sich auf die A-Plätze in der A15-Struktur. (55).

Die Bedeutung der A-Ketten für A15-Phasen kann durch eine andere Betrachtungsart verdeutlicht werden. Bezieht man die Abnahme von T_c nicht nur auf die A-Atome, sondern auf sämtliche Austauschdefekte im Gitter, so ergeben sich folgende Werte: Für Nb_3Al fällt T_c jetzt nur noch - 1,4 K pro % aller falsch besetzten Plätze, gegenüber - 2,2 K pro % Nb-Plätze durch Al-Atome besetzt. Bei Nb_3Ge ähnlich: T_c fällt nur - 2,2 K pro % aller falsch besetzten Plätze im Vergleich zu - 3,3 K pro % Nb-Plätze durch Ge besetzt. Das zeigt deutlich, daß nicht alle Gitterplätze gleich bedeutend für den Erhalt von T_c sind, sondern jeder Fehler in den Ketten für die Reduzierung von T_c viel stärkeres Gewicht hat als Fehler bei anderen Gitterplätzen.

Zu anderen Ergebnissen als Sweedler et al. gelangen Noolandi und Testardi (41), Testardi et al. (52), Poate et al. (57) und Dynes et al. (59) durch Bestrahlung ihrer Nb-Ge-Filme mit ^4He-Strahlung. Testardi (58) nimmt aufgrund des Verhaltens der Gitterparameter der A15-Verbindungen (Abb. 8 in Abschnitt 3.2.5.) und aus der Abhängigkeit des Restwiderstandsverhältnisses von der Sprungtemperatur (Abschnitt 3.2.7.) einen universellen Defekt an, der Platzwechseldefekte einschließen kann.

Welche Eigenschaften hat dieser Defekt? Es gibt eine gewisse Ähnlichkeit im Verhalten von Proben, die bei nicht optimalen Bedingungen hergestellt wurden, und Proben, in denen durch Strahlung Defekte induziert wurden. Bei Darstellungsmethoden, wo Filme abgeschieden werden, kann dieser "Defektzustand" sehr einfach durch Abscheidungstemperaturen am Substrat, die etwa 20 - 60 °C unterhalb des optimalen Wertes für hohes T_c liegen, erreicht werden. Man findet dann nicht nur ein geringeres T_c, sondern auch größere Gitterkonstanten, alles in Übereinstimmung mit den Bestrahlungsexperimenten und teilweise in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei schmelzmetallurgischen Proben, dargestellt durch nichtoptimale Methoden. Bei noch tieferen Abscheidungstemperaturen (T_D > 100 °C unterhalb des optimalen Wertes) findet man einen Zustand, der vollständig durch Defekte beherrscht ist. Dieser Zustand ist quasiamorph, was sich durch Röntgenbeugung beweisen läßt, in dem Gitter-

symmetrie und Ordnung wohl nur über eine kurze Distanz bestehen.

Brown et al. (73) haben kürzlich durch EXAFS-Messungen (extended x-ray absorption fine structure) gefunden, daß in der quasiamorphen Phase von Nb_3Ge (hergestellt durch Kathodenzerstäubung oder Elektronenstrahl-Verdampfung bei 600 °C gegenüber der optimalen Temperatur 750 °C für die A15-Phase) die Nb-Ge-Bindung ca. 10% kürzer ist als in der A15-Phase. Messungen der Nb-Nb-Bindungslänge konnten nicht durchgeführt werden, aber es ist möglich, daß die Verkürzung der Nb-Ge-Bindung in der quasiamorphen Phase von einer Umlagerung herrührt, die zur Aufweitung des in der A15-Phase ungewöhnlich kleinen Nb-Nb-Abstandes führt. Solch eine Umlagerung mag wichtig sein für die Bestimmung der Stabilität der amorphen Phase in Bezug auf die A15-Phase. Gerade bei der Suche nach metastabilen A15-Phasen mit hohem T_c kann die Verbindung womöglich durch die Bildung solcher Defekte genügende Stabilität erlangen. Das Problem ist dann, eine Verbindung mit möglichst wenigen Defekten zu stabilisieren.

Die beiden hier entwickelten Vorstellungen über die Fehler in gestörten A15-Verbindungen stehen in einem gewissen Widerspruch zueinander. Die Annahme von Noolandi et al. (41), Testardi et al. (52), Poate et al. (57) und Dynes et al. (59) über einen universellen Defekt geht dabei weiter als die These von Sweedler et al. (55)(66 - 69) (40) über einfache Platzwechseldefekte.

Ein dritter Ansatz wurde 1978 von Pande und Viswanathan (74) entwickelt. Sie postulieren, ohne über die Art des Defektes eine Aussage zu machen, für gestörtes supraleitendes A15-Nb_3Ge-Material zwei Phasen, eine stark ungeordnete Phase (oder quasiamorphe Phase), die fein verteilt in der zweiten Phase, der geordneten A15-Matrix, gelöst ist. Diese Theorie postuliert für gestörte Nb_3Ge-Filme, entsprechend der Erniedrigung von T_c einen wachsenden Anteil der quasiamorphen Phase. Entsprechend nimmt der Anteil der A15-Matrix ab, bleibt aber weiter ungestört. Sinkt der Volumenanteil der A15-Phase auf 95%, so fällt

die Sprungtemperatur schon um 5 K (gegenüber dem optimalen Wert 22 - 23 K), bei 50% A15-Phase ist die Sprungtemperatur schon auf ca. 7 K zurückgegangen.

Welche der hier beschriebenen Theorien die tatsächlichen Verhältnisse in gestörten A15-Phasen am besten beschreibt, wird sich erst nach weiteren Untersuchungen feststellen lassen. Noch ist das Problem der Defekte in A15-Phasen und ihre Rückwirkung auf die Sprungtemperatur ein weitgehend ungelöstes, doch für die Supraleiter-Anwendung wichtiges Problem, wo heute erst die Umrisse für eine befriedigende Lösung sichtbar sind.

3.2.9. Die Verknüpfungsdimension der metallischen Leitung in Supraleitern

Treten in geordneten A15-Verbindungen Platzwechseldefekte auf, so führt das zur Störung der eindimensionalen Leiterketten (Abschnitt 3.2.1.). Über dreidimensionale Metall-Metall-Verknüpfungen werden die für die Supraleitung verantwortlichen d-Elektronen delokalisiert, die Sprungtemperatur T_c fällt ab. Die in dieser Arbeit für A15-Verbindungen gezeigte Bedeutung ungestörter niedrigdimensionaler Leiterketten läßt sich zu einer allgemeinen Hypothese erweitern: Hohe Sprungtemperaturen sind u.a. dann begünstigt, wenn für die Atome, die für die metallische Leitfähigkeit verantwortlich sind, eine möglichst niedrigdimensionale Verknüpfung n = 0, 1 oder 2 vorliegt. Und umgekehrt: Nimmt durch eine Störung der Struktur die Dimension der Verknüpfung der Metallatome in der supraleitenden Struktur zu, ist mit einem Absinken der Sprungtemperatur zu rechnen.

Mit dieser Hypothese lassen sich überzeugend Bestrahlungsexperimente an supraleitenden Verbindungen, die nicht in der A15-Struktur kristallisieren, erklären. Dieser Zusammenhang zwischen Sprungtemperatur T_c und der Verknüpfungsdimension der Metallatome in einer bestimmten Struktur wurde bisher in der Literatur nicht diskutiert und wird auch von Sweedler (55), der eine Zusammenfassung

dieser Bestrahlungsexperimente vorgenommen hat, nicht gesehen. Hier können nur einige wichtige Beispiele diskutiert werden.

Die Bestrahlung von reinem bcc-Nb mit Neutronen (75) und Ionen (76) führt nur zu einer geringen Reduzierung der Sprungtemperatur ($\Delta T_c \leqq 0{,}1$ K). Ähnliches gilt für die bcc-Legierungen NbTi und NbZr. Die durch Beschuß herbeigeführten Fehler im bcc-Gitter ändern nicht die Dimension (n = 3) der Metall-Metall-Verknüpfung, die Auswirkung auf die Sprungtemperatur ist daher gering. (Erst in vollständig amorphen Nb-Filmen, die bei sehr tiefen Temperaturen abgeschieden werden, wo man aber nicht mehr von "normalen" Metall-Metall-Verknüpfungen sprechen kann, sinkt die Sprungtemperatur (77)).

Der Einfluß von Neutronenbeschuß auf die Sprungtemperatur des schichtförmigen $NbSe_2$ (2H-$NbSe_2$) wurde bei Bestrahlungsdosen von 3×10^{19} n/cm^2 untersucht (78). Die Supraleitfähigkeit dieses Materials ist sehr empfindlich gegenüber Neutronenbestrahlung. Die Sprungtemperatur fällt bei diesen Dosen auf 50% des Ausgangswertes. Bei A15-Verbindungen als Vergleich geht die Sprungtemperatur bei gleichen Dosen erst um 20% zurück. Im $NbSe_2$ liegen die metallischen Nb-Atome zweidimensional verknüpft vor. Defekte durch Neutronenbeschuß führen hier zu dreidimensionalen Verknüpfungen und damit zu starker T_c-Erniedrigung. Der Unterschied zur A15-Struktur, die trotz eines Überganges von einer eindimensionalen zu einer dreidimensionalen Verknüpfung sich relativ unempfindlicher gegenüber Störungen zeigt, mag damit zusammenhängen, daß die Leiterschichten im $NbSe_2$ vollständig voneinander isoliert sind, während in der A15-Struktur der Intrakettenabstand 0,5 a zwar deutlich vom Interkettenabstand 0,61 a (Abschnitt 3.1.) zu unterscheiden ist, man aber trotzdem bei diesem Abstand im Gegensatz zu $NbSe_2$ noch von einer Koordination von Metallatomen verschiedener Ketten sprechen kann (Abb. 2 in Abschnitt 3.1.).

Zu einem ähnlichen Ergebnis wie bei $NbSe_2$ führen Bestrahlungsexperimente an Chevrelphasen: Brown et al. (79)

und Sweedler et al. (78) untersuchten den Einfluß einer Neutronenstrahlung auf $PbMo_6S_8$, $PbMo_6S_7$ und $SnMo_5S_8$. Z.B. bei Bestrahlungsdosen von 10^{19} n/cm^2 fiel die Sprungtemperatur von $PbMo_6S_8$ von 12,8 K auf 4,2 K. Ebenso wie bei $NbSe_2$ ist auch bei den Chevrelphasen die Supraleitfähigkeit gegenüber Störung sehr empfindlich, T_c fällt prozentual tiefer als bei A15-Phasen. Sweedler et al. (55) konnten bisher nur feststellen, daß die Art der Defekte, die für diese T_c-Erniedrigung verantwortlich sind, nicht bekannt sind. Es ist aber auch hier zu vermuten, daß durch Neutronenstrahlung die in den Chevrelphasen vorliegenden nulldimensionalen Metallcluster aus Mo_6-Oktaedern gestört werden und es daraufhin zu einer dreidimensionalen Metall-Metall-Verknüpfung in der Chevrelphase kommt. Die höhere Dimension der metallischen Leitung würde auch hier wieder zu einem Absinken der Sprungtemperatur führen.

3.3. Zusammenfassung

Nach den oben dargelegten heutigen Kenntnissen über A15-Verbindungen sind die Methoden zu ihrer Darstellung ziemlich eingeschränkt. Eine allgemeine Voraussetzung für A15-Phasen mit höheren Sprungtemperaturen ist eine zunehmende Metastabilität. Dies trifft für den derzeitigen Rekordhalter Nb_3Ge und noch stärker für Nb_3Si zu.

Nach der Regel von Matthias (Abschnitt 3.2.2.) ist die Valenzelektronenkonzentration e/a = 4,75 am günstigsten. Das A-Element sollte für A_3B-Verbindungen Nb sein.

Ein Radienverhältnis $r_A/r_B > 1$ (dies verlangt ein kleines B-Element) am oberen Rand des Existenzbereiches für A15-A_3B ist erforderlich. Das bedeutet zugleich eine kleine Gitterkonstante a_o (die A-Atome werden in den Ketten stärker zusammengepreßt). (Abschnitt 3.2.4. und 3.2.5.).

Die genaue Stöchiometrie 3 : 1 ist am günstigsten. Gleichzeitig sollte die Bildung konkurrierender, thermodynamisch stabiler Phasen unterdrückt werden, d.h. die Verbindung sollte einphasig sein. (Abschnitt 3.2.6.).

Der Ordnungsgrad der A15-Phase sollte möglichst hoch sein, wobei besonders die Ketten nicht gestört sein dürfen. (Abschnitt 3.2.8. und 3.2.1.) Geringe Fehler und Defekte bedingen einen hohen Wert für das Restwiderstandsverhältnis R_{300K}/R_{25K}.

Bei der Durchsicht aller A15-A_3B-Supraleiter fällt auf, daß hohe Sprungtemperaturen besonders häufig bei Verbindungen auftreten, die Nb und V als A-Element und das B-Element aus den Hauptgruppen IIIA und IVA enthalten (Tab. 3). Es springt sofort ins Auge, daß die Verbindung Nb_3Si fehlt.

Tabelle 3: Wichtige A15-A_3B-Supraleiter mit Nb und V als A-Element mit dazugehörigen maximalen T_c-Werten (8).

Nb	T_c	V	T_c
Nb_3In	8,0 K	V_3Sn	4,3 K
Nb_3Sn	18,3 K	V_3Ge	7,0 K
$Nb_3(Al,Ga)$	18,5 K	V_3Al	9,6 K
Nb_3Al	18,9 K	V_3In	13,9 K
Nb_3Ga	20,3 K	$V_3(Ga,Ge)$	14,4 K
$Nb_3(Al,Ge)$	21,0 K	V_3Ga	15,4 K
Nb_3Ge	23,0 K	V_3Si	17,1 K

4. Abschätzungen für T_c bei Nb_3Si

Das Problem "Nb_3Si" läßt sich sehr schön, wie bei Buckel (80), graphisch darstellen, wenn für die A15-Verbindungen Nb_3X die Hauptgruppen IIIA, IVA und VA des Periodensystems zugrundegelegt und die dazugehörenden Sprungtemperaturen als Ordinate aufgetragen werden. Ähnliche Darstellungen finden sich bei Hulm und Blaugher (81) und bei Geballe und Hulm (82) Abb. 16.

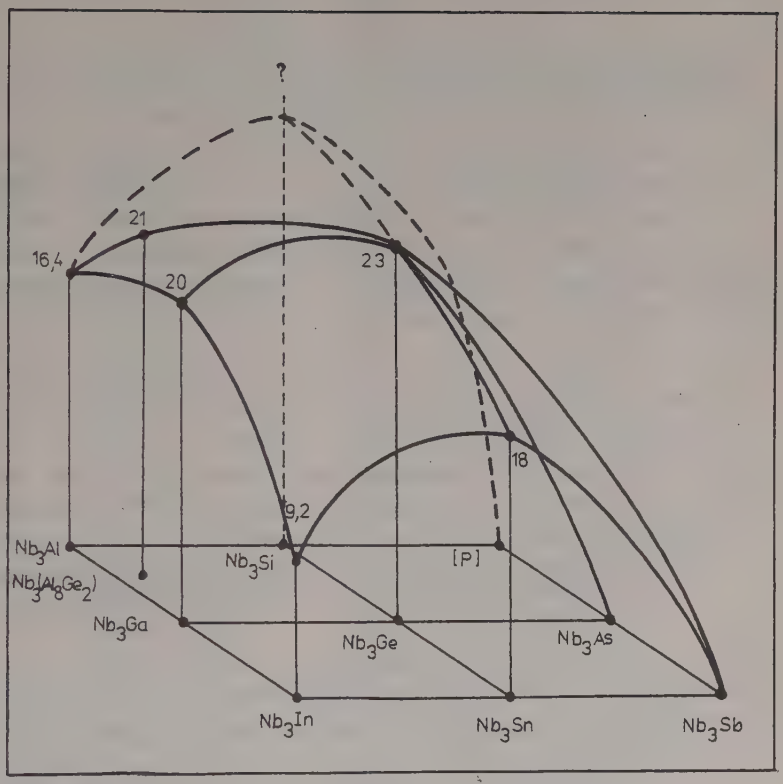
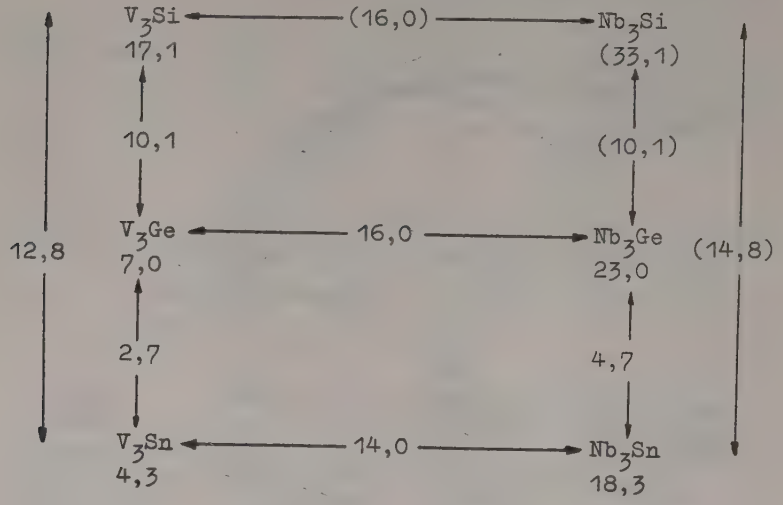


Abb. 16: T_c [K] von verschiedenen Nb_3X-Verbindungen; nach (80), ergänzt.

Die einfachste Abschätzung für T_c bei A15-Nb_3Si stützt sich auf Vergleiche verschiedener A15-Verbindungen, geordnet nach dem Periodensystem: Geller (83) vergleicht die Differenzen der Sprungtemperaturen in der Reihe V_3Sn, V_3Ge, V_3Si analog zur Reihe Nb_3Sn, Nb_3Ge und Nb_3Si. Die Differenz von V_3Ge nach V_3Si mit 10,1 K wird hypothetisch auf eine mögliche Differenz Nb_3Ge-Nb_3Si übertragen. Der sich daraus ergebende Wert für Nb_3Si (33,1 K) steht auch in guter Übereinstimmung mit einem Quervergleich zwischen

der Reihe mit Nb als A-Element und der Reihe mit V als A-Element: $T_c(Nb_3Ge) - T_c(V_3Ge) = 16,0$ K. $T_c(V_3Si) + 16,0$ K = 33,1 K (hypothetischer Wert für Nb_3Si) (Tab. 4).

Tabelle 4: T_c-Unterschiede bei V_3X- und Nb_3X-Verbindungen. Erwartete Werte in Klammern.



1974 entwickelten Dew-Hughes und Rivlin (84) eine empirische Beziehung, die für Nb_3Si zu einer Voraussage von ca. 38 K führt. Für eine A15-Verbindung A_3B, in der A entweder V, Nb oder Ta und B ein Element der Hauptgruppe IVA (Si, Ge, Sn) ist, gilt für die Sprungtemperatur T_c:

$$T_c = 27,5\ (T_A - 2)\ M_B^{-1/2}$$

T_A = kritische Temperatur des reinen A-Elementes,
M_B = Atommasse des Elementes B.

In einer späteren Veröffentlichung (1975) formulierte Dew-Hughes (8) eine neue Beziehung für Abschätzungen von T_c bei A15-Verbindungen A_3B, wobei A = V, Nb oder Ta

und B = Element aus den Hauptgruppen IIIA oder IVA:

$$T_c = \frac{19{,}6\ T_A \cdot \nu_o(A)}{M^{1/2} \cdot \nu_o(A15)}$$

T_A = Sprungtemperatur von reinem A, $\nu_o(A)$ und $\nu_o(A15)$ sind die Atomvolumina in reinem A, bzw. in der A15-Verbindung, M = durchschnittliche Atommasse der Verbindung. Der Faktor $\nu_o(A) / \nu_o(A15)$ und damit T_c wächst mit abnehmender Gitterkonstanten und weist auf die Bedeutung gestauchter A-Ketten für ein hohes T_c hin. Nach dieser Beziehung errechnet sich für ein geordnetes und stöchiometrisches A15-Nb_3Si eine wesentlich geringere Sprungtemperatur von maximal 25,4 K.

Gold (85) schätzt den Wert von T_c für Nb_3Si auf 22,6 - 30,9 K. Wiesinger (9) kommt zu einer Voraussage von ca. 25 K. Noolandi und Testardi (41) kommen aufgrund eines Vergleiches der Erniedrigung von T_c mit der Ausdehnung der Gitterkonstanten a_o bei verschiedenen Nb_3X-Verbindungen zu einer Voraussage von ca. 30 K (Abb. 8 in Abschnitt 3.2.5.).

Die hier angeführten Abschätzungen haben zwar notwendigerweise eine breite Streuung, entsprechend den unterschiedlichen zugrunde liegenden Annahmen, doch liegen alle Voraussagen über dem bisher höchsten bekannten Wert (23 K für Nb_3Ge).

5. Das System Nb-Si

Schon eine grobe geometrische Abschätzung unter Vernachlässigung aller chemischen Faktoren zeigt die Schwierigkeit für eine Darstellung von Nb_3Si in der A15-Struktur. Im Vergleich zum metastabilen Nb_3Ge ist das Si-Atom noch kleiner als das Ge-Atom. Die überarbeiteten Gellerradien (nach Johnson und Douglass (34)) betragen für Sn 1,58 Å, für Ge 1,39 Å und für Si 1,34 Å. Dem entsprechen folgende gemessene Gitterkonstanten: Nb_3Sn: 5,289 Å und Nb_3Ge: 5,139 Å (33). Für ein ideales Nb_3Si wird berechnet: 5,08 Å (34) und 5,11 Å (86).

Nur Nb_3Sn hat von diesen drei Verbindungen einen thermodynamisch stabilen Homogenitätsbereich, der die stöchiometrische Verbindung einschließt. Nb_3Ge befindet sich bei der stöchiometrischen Zusammensetzung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Der Stabilitätsbereich von Nb_3Ge liegt im Zustandsdiagramm nach Müller (87) in dem schmalen Bereich von 17 - 19 At% Ge bei allen Temperaturen bis hinauf zu 1900 °C. Um trotzdem stöchiometrisches und gut geordnetes Nb_3Ge mit hohen Sprungtemperaturen darstellen zu können, sind spezielle Nichtgleichgewichtsmethoden notwendig. Der Sprung zum Nb_3Si wird noch schwieriger. Die Probleme sollen im folgenden dargestellt werden.

5.1. Das Zustandsdiagramm Nb-Si

Die ersten Untersuchungen am System Nb-Si wurden zu Beginn der fünfziger Jahre von Knapton (88) und von Kieffer et al. (89) vorgenommen. Die 1955 und 1956 veröffentlichten Zustandsdiagramme sind in den Abbildungen 17 und 18 wiedergegeben. Beide Autoren geben übereinstimmend die Phasen Nb_5Si_3 (in der Tieftemperaturform als tetragonales α-Nb_5Si_3 in der Cr_5B_3-Struktur mit a_o = 6,570 Å und c_o = 11,884 Å als Gitterparameter, Raumgruppe D_{4h}^{18} - I4/mcm (90) und in der Hochtemperaturform als tetragonales β-Nb_5Si_3 in der W_5Si_3-Struktur mit a_o = 10,018 Å und c_o = 5,072 Å als Gitterparameter, Raumgruppe D_{2d}^{11} - I$\bar{4}$2m (91)) und $NbSi_2$ (hexagonal in der $CrSi_2$-Struktur mit a_o = 4,797 Å und c_o = 6,592 Å als Gitterparameter, Raumgruppe D_6^4 - $P6_222$ (92)) an.

Über die Existenz und Art einer dritten Phase bestanden unterschiedliche Auffassungen: Knapton fand eine hexagonale Nb_4Si-Phase, isotyp mit Ta_4Si. Auch Goldschmidt (93) und Samsonov et al. (94) beschrieben diese Phase. Spätere Untersuchungen zeigten jedoch, daß diese Phase wahrscheinlich nur durch Kohlenstoffverunreinigungen stabilisiert wird (95).

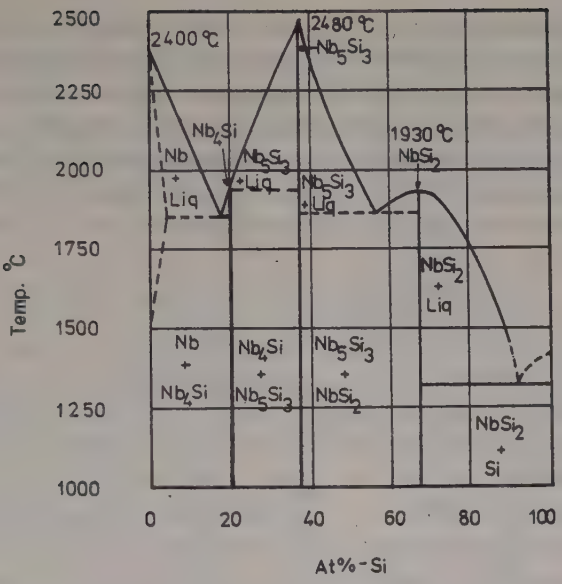


Abb. 17: Zustandsdiagramm für Nb-Si nach Knapton (88).

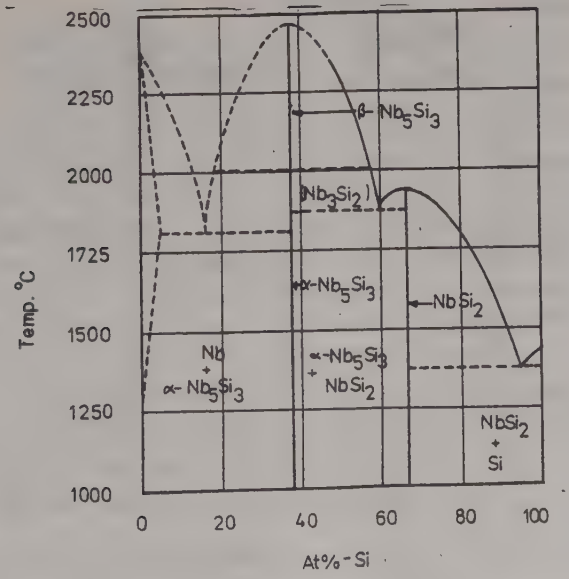


Abb. 18: Zustandsdiagramm für Nb-Si nach Kieffer (89).

Demgegenüber wurde in neueren Arbeiten zuerst von Schubert et al. (96), dann von Pan et al. (97) und Daerdorff et al. (98) tetragonales Nb_3Si in der Ti_3P-Struktur gefunden. Auch über eine kubische Nb_3Si-Phase in der Cu_3Au-Struktur wurde von Galasso und Pyle (99) berichtet. Auch hier liegt wahrscheinlich eine Stabilisierung durch Verunreinigungen mit Sauerstoff oder Stickstoff vor (100).

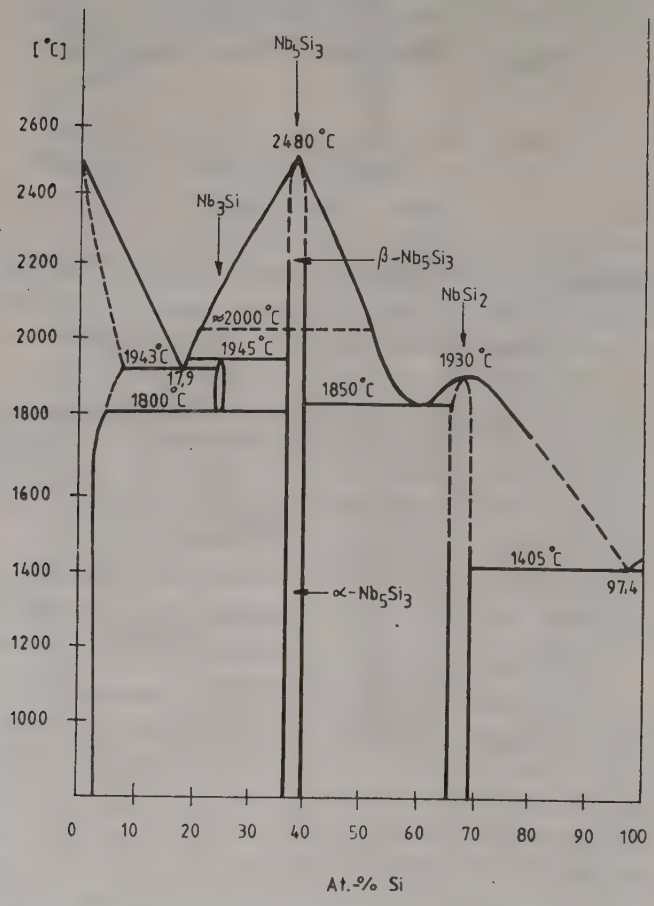


Abb. 19: Zustandsdiagramm (Gleichgewichtsdiagramm) für Nb-Si nach Müller (95).

Bei Müller (95) findet sich ein Zustandsdiagramm (Gleichgewichtsdiagramm) für das System Nb-Si, wie es dem derzeitigen Stand entspricht (Abb. 19). Auffällig ist, daß Müller für die Zusammensetzung Nb_3Si nicht die A15-Struktur, sondern die Ti_3P-Struktur beobachtet. Daraus folgt: die Ti_3P-Struktur ist stabiler als die A15-Struktur.

5.2. Mögliche Konkurrenzphasen für A15-Nb_3Si

Aus dem Phasendiagramm für Nb-Si (Abb. 19 in Abschnitt 5.1.) läßt sich ersehen, daß bei der chemischen Zusammensetzung 3 : 1 bei tiefen Temperaturen zwei Phasen thermodynamisch stabil sind: bcc-Nb mit 1 - 2% interstitiell gelöstem Si und α-Nb_5Si_3. Diese beiden Phasen werden sich als mögliche Konkurrenzphasen am leichtesten bilden. Daneben können noch eine Reihe weiterer (metastabiler) Phasen entstehen. Diese Konkurrenzphasen werden im folgenden beschrieben.

5.2.1. Nb_3Si in der Ti_3P- und Ni_3P-Struktur im Vergleich zur A15-Struktur

In dem heute als gültig angesehenen Nb-Si-Phasendiagramm existiert beim Atomverhältnis 3 : 1 als einzige Verbindung das tetragonale Nb_3Si in der Ti_3P-Struktur. Der Existenzbereich des tetragonalen Nb_3Si ist sehr schmal, Peritektikum und Eutektikum liegen so dicht zusammen, daß bei zu schnellem Abkühlen der Schmelze überhaupt kein Nb_3Si zu finden sein wird. Dies erklärt auch seine relativ späte Entdeckung.

Nb_3Si bildet sich in einer peritektischen Reaktion bei 1920 °C:

$$Nb_5Si_3 + L \rightleftharpoons Nb_3Si$$

und zersetzt sich in einer eutektoiden Reaktion bei ca. 1780 °C:

$$Nb_3Si \rightleftharpoons Nb + Nb_5Si_3 .$$

Roßteutscher und Schubert (101) bestimmten als erste die genaue Struktur des tetragonalen Nb_3Si. Die Raumgruppe ist $P4_2/n - C^4_{4h}$, es kristallisiert in der Ti_3P-Struktur. Die tetragonale Einheitszelle hat die Gitterkonstanten $a_o = 10{,}23$ Å und $c_o = 5{,}19$ Å und das Achsverhältnis $c_o/a_o = 0{,}507$. In einer neueren Arbeit geben Waterstrat et al. (102) für (Ti_3P)-Nb_3Si etwas korrigierte Gitterkonstanten an: $a_o = 10{,}224$ Å und $c_o = 5{,}189$ Å.

Die Autoren weisen auf eine enge geometrische Beziehung zwischen der Cr_3Si- (A15)-Struktur und der Ti_3P- (und damit auch der Ni_3P-) Struktur hin. Sie wird deutlich, wenn man bei der kubischen A15-Struktur zwei a-Achsen in der Basis verdoppelt (Abb. 20 und 21). In Abb. 21 markieren die vier kleinen begrenzenden rechten Winkel die Ecken der tetragonalen Einheitszelle. Die großen weißen Kreise bezeichnen Ti, die kleineren schwarzen P. Die Rhomben oben links und unten rechts haben für die gestrichelten Linien die Atomlagen $z = 1/4$ und die ausgezogenen Linien $z = 3/4$. Bei den Rhomben unten links und oben rechts nehmen die mit parallelen Linien markierten Atome die Atomlagen $z = 1/2$, die gepunktet markierten $z = 0$ oder 1 ein. In der Ti_3P-Struktur sind diese zuletzt bezeichneten zwei Kolonnen von übereinander angeordneten Rhomben identisch. In der Ni_3P-Struktur sind beide Kolonnen gegeneinander entlang der c-Achse um 1/2 c verschoben. Diese Verschiebung läßt sich auch durch eine Drehung der einen Kolonne um 90° um die c-Achse charakterisieren.

Allen drei Strukturen ist als Bauelement der Tetraederstern gemeinsam. Bei der A15-Struktur haben verschiedene Tetraedersterne gemeinsame Atome, bei der Ti_3P- und Ni_3P-Struktur jedoch nicht. Außerdem lassen die Tetraedersterne der Ti_3P-Struktur eine eigentümliche Verdrehung gegen die Elementarzelle erkennen. Die drei Strukturen haben die gleiche Anzahl A- und B-Atome in der Elementarzelle.

Nb_3Si in der Ni_3P-Struktur wurde unter Gleichgewichtsbedingungen bei Normaldruck nicht gefunden; es ist nur als Hochdruckphase zu erhalten (104). (Ni_3P)-Nb_3Si ent-

steht aus bcc-Nb_3Si bei 800 °C unter einem Druck von 60 und 100 kbar (Abschnitt 5.2.2.). Als Gitterkonstanten werden angegeben: a_o = 10,39 ± 0,02 Å und c_o = 5,17 ± 0,01 Å (104). Es wird unter Abschnitt 6.4. weiter beschrieben.

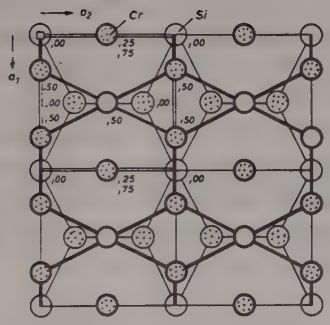


Abb. 20: Die Cr_3Si- (A15-) Struktur (101).

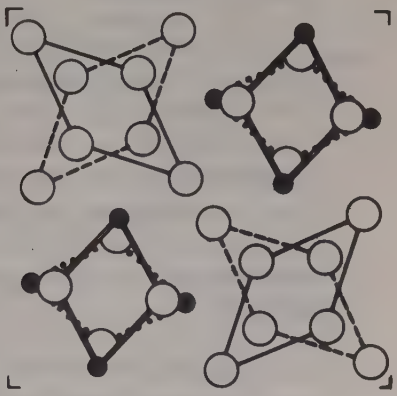


Abb. 21: Die Ti_3P-Struktur entlang der c-Achse gesehen, Bezeichnungen siehe Text (103).

Einen Vergleich der relativen Stabilität der A15- und Ti_3P-Struktur bei Nb_3Si nehmen Waterstrat et al. (100) (102)(105) vor. Sie stellen fest, daß alle 17 bekannten Ti_3P-Verbindungen aus einer Kombination Übergangselement mit einem stark elektronegativen Element (P, As, Si, Ge) bestehen. Die Bindungsabstände dieser Hauptgruppenelemente zu den Übergangselementen umfassen in der Ti_3P-Struktur einige ungewöhnlich kurze Bindungen, was auf einen partiell kovalenten Charakter dieser Bindungen schließen läßt, obwohl der Bindungscharakter in der Struktur insgesamt metallisch bleibt.

Auf einen größeren kovalenten Bindungsanteil ist auch deshalb zu schließen, weil in der A_3B-A15-Struktur

das B-Element die Koordination CN 12 und in der Ti_3P-Struktur die Koordination CN 10 besitzt.

Weiterhin wird bei Verbindungen mit kovalentem Bindungsanteil (gerichtete Bindungen) generell ein schmaler Homogenitätsbereich beobachtet. Dies trifft für die Ti_3P-Struktur zu. A15-Verbindungen mit höherem metallischen Bindungsanteil besitzen in der Regel einen breiteren Homogenitätsbereich.

Um in Grenzfällen (z.B. Nb_3Ge, Nb_3Si) abschätzen zu können, welche Struktur stabil ist, reichen strukturelle Überlegungen (z.B. über die Größenverhältnisse der Atome) allein nicht aus, hinzu treten Überlegungen über die Bindungsverhältnisse: Ordnet man X-Elemente entsprechend der Anordnung im Periodensystem und analog die Strukturen, in denen sie als Nb_3X-Verbindungen auftreten, ergeben sich zwei Reihen, an deren Enden jeweils eine Ti_3P-Verbindung steht:

Stellung der X-Elemente im Periodensystem:	entsprechende Kristallstruktur von Nb_3X:
Si	Ti_3P
→ Ga Ge As	→ A15 A15 Ti_3P
Sn	A15
Pb	A15

Nimmt man nur das Größenverhältnis der Atome für eine Erklärung zur Hand, ist zwar die Bildung von Nb_3Si in der Ti_3P-Struktur verständlich. Für Nb_3As wäre aber eine A15-Struktur zu erwarten, da das Radienverhältnis hier günstiger ist als bei Nb_3Ge. Man findet aber ausschließlich die Ti_3P-Struktur. Dies liegt an der höheren Elektronegativitätsdifferenz As - Nb, verglichen mit Ge - Nb. (Die EN beträgt: Ge = 2,02; As = 2,20). Je größer ΔEN, desto eher wird die Ti_3P- oder Ni_3P-Struktur bevorzugt. Wird die A15-Struktur bevorzugt, kommt der Metall-Metall-Bindung aufgrund der schwächeren A-B-Bindung die Hauptrolle bei der freien Energie zu. Bei der Ti_3P-Struktur kommt umge-

kehrt wegen der stärkeren A-B-Bindung dem kovalenten Bindungsanteil die größere Bedeutung zu. Offen bleibt bei diesen Überlegungen, ob bei steigender EN-Differenz anstatt eines kovalenten Bindungsanteils nicht eher ein wachsender ionischer Bindungsanteil zu erwarten wäre. Waterstrat (100) geht auf diese Frage leider nicht ein.

Die Bildung von tetragonalem Nb_3Si ist bei der Darstellung von A15-Nb_3Si eine wichtige Konkurrenzreaktion. Die Darstellung von metastabilem A15-Nb_3Si muß die Bildung gerichteter stabiler partiell kovalenter Nb-Si-Bindungen umgehen, um so die Bildung der stabileren Ti_3P-Struktur zu vermeiden.

5.2.2. Weitere metastabile Nb_3Si-Phasen

Wang und Dahlgren (106)(107) berichteten über eine neue bcc-Nb_3Si-Legierung, die sie in einem DC-Trioden-Sputtersystem mit hohen Sputterraten (10 - 60 µm/h) darstellten. Sie schieden bei ~ 10 °C Substrattemperatur ab und erhielten fast amorphes Material mit einer Korngröße von ~ 50 Å. Eine Gitterkonstante geben sie nicht an. Diese Phase ist metastabil; tempern bei 750 °C überführt sie in (Ti_3P)-Nb_3Si. Bei dieser geringen Tempertemperatur bilden sich noch nicht die beiden stabilen Gleichgewichtsphasen Nb feste Lösung und Nb_5Si_3. Hierzu wären wegen einer veränderten Stöchiometrie größere Atomumlagerungen notwendig. Diffusionen über eine größere Distanz als ein denkbarer Transportmechanismus sind aber bei 750 °C noch nicht möglich. Es ist vielmehr anzunehmen, daß durch eine kinetisch kontrollierte Umlagerung über kurze Distanz, bei der die Stöchiometrie erhalten bleibt, sich die metastabile Ti_3P-Phase bilden kann. Diese Phase ist normalerweise erst oberhalb 1790 °C stabil.

Waterstrat et al. (104) führten an den quasiamorphen bcc-Nb_3Si-Proben Temperversuche unter Druck bei 15 - 100 kbar durch. Bis hinauf zu 800 °C beobachteten sie lediglich schärfer werdende Röntgenreflexe im Gegensatz zu den diffusen Reflexen der ursprünglichen bcc-Struktur. Dadurch

konnte die Gitterkonstante von bcc-Nb_3Si mit a_o = 3,17 Å bestimmt werden. Diese ist bedeutend kleiner als die Gitterkonstante für reines Nb (a_o = 3,307 Å) oder für Nb mit interstitiell gelöstem Si (a_o = 3,304 Å bei 1000 °C und Si-Sättigung)(93). Auch das bcc-Nb_3Si, das Léger und Hall (108) unter Druck (~ 25 kbar) bei 1200 °C darstellten, besitzt mit a_o = 3,377 Å eine größere Gitterkonstante.

Wird die bcc-Nb_3Si-Phase unter Druck höheren Temperaturen (≧ 800 °C) ausgesetzt, entstehen neue Phasen (104): Bei einem Druck zwischen 15 und 40 kbar eine Phase (HP1) mit einer primitiv tetragonalen Einheitszelle mit den Abmessungen a_o = 6,98 Å und c_o = 12,72 Å. Die Zusammensetzung beträgt 75 At% Nb und 25 At% Si ± 1 At%. Die Abmessung dieser Einheitszelle ist der des innenzentrierten tetragonalen α-Nb_5Si_3 (a_o = 6,57 Å und c_o = 11,88 Å) ähnlich. Eine genaue Bestimmung der Kristallstruktur konnte aber wegen mangelnder Kristallinität der Probe nicht vorgenommen werden.

Bei höheren Drücken von 60 und 100 kbar bildet sich das unter Abschnitt 5.2.1. beschriebene Nb_3Si in der Ni_3P-Struktur. Bei einem Druck von 80 kbar (bei 800 °C) entsteht eine weitere neue Phase (HP2). Die Röntgenreflexe dieser Phase sind wesentlich breiter als bei HP1, die Struktur konnte noch nicht aufgeklärt werden.

5.2.3. Sprungtemperaturen Nb-reicher Nb-Si-Phasen (ohne A15)

Bei allen bis jetzt bekannten Nb_3Si-Phasen (ohne A15) und bei den benachbarten Phasen wurden Sprungtemperaturen $<9,3$ K (T_c für reines Nb) gefunden. Wird Si in Nb interstitiell gelöst (~ 1 At%), entsteht bcc-Nb feste Lösung und die Sprungtemperatur sinkt bis auf ca. 8 K. Die definierten Phasen (Ti_3P) und α-Nb_5Si_3 haben noch geringere Sprungtemperaturen (Tab. 5). Für (Ti_3P)-Nb_3Si scheint der gesicherteste Wert T_c = 0,29 K zu sein. Der hohe Wert durch Johnson und Douglass könnte durch mögliche andere Konkurrenzphasen in geringer Konzentration zu erklären sein.

Tabelle 5: Sprungtemperaturen Nb-reicher Nb-Si-Phasen (ohne A15).

Kristallstruktur	Darstellung	T_c [K]	Literatur
Nb feste Lösung	metallurg.	~8	Müller (95)
Nb_3Si (Ti_3P)	RF-Sputtern	~5,3	Johnson, Douglass (109)(110)
Nb_3Si (Ti_3P)	metallurg.	<4,2	Daerdorff (98)
Nb_3Si (Ti_3P)	abgeschreckt von 1850 °C	0,29	Gubser (105)
Nb_3Si (Ti_3P)	aus bcc-Nb_3Si bei 800 °C	0,81	Soulen (111)
Nb_3Si (Cu_3Au)	metallurg.	1,5	Galasso, Pyle (99)
Nb_3Si (Ni_3P)	aus bcc-Nb_3Si unter Druck	<0,01	Waterstrat (104)
Nb_3Si (bcc)	Sputtern	2,8	Flükiger (112)
Nb_3Si (HP1) (Absch. 5.2.2.)	aus bcc-Nb_3Si unter Druck	5,5	Waterstrat (104)
Nb_3Si (HP2) (Absch. 5.2.2.)	aus bcc-Nb_3Si unter Druck	<1	Waterstrat (104)
Nb_3Si (amorph)	Neutronenbestrahlung	~3,0	Sweedler, Waterstrat (113)
α-Nb_5Si_3	metallurg.	<1,2	Hardy, Hulm (3)
α-Nb_5Si_3	metallurg.	<4,2	Müller (95)
α-Nb_5Si_3	metallurg.	<1,02	Matthias (28)

6. Die Darstellung von Nb_3Si in der A15-Struktur

In den letzten Jahren wurden verschiedene ausgefallene Verfahren entwickelt, stöchiometrisches, einphasiges und gut geordnetes Nb_3Si zu gewinnen. Da Nb_3Si metastabil ist, wird nur die Ausnutzung von Nichtgleichgewichtsprozessen einige Aussicht auf Erfolg haben. Dazu zählen besonders die Elektronenstrahlverdampfung, die Kathodenzerstäubung und die chemische Abscheidung aus der Dampfphase. Bis jetzt ist es nicht gelungen, stöchiometrisches und gut geordnetes A15-Nb_3Si mit hoher Sprungtemperatur darzustellen. Alle bisher benutzten Verfahren werden im folgenden beschrieben.

6.1. Kathodenzerstäubung und Verdampfen

Kathodenzerstäubung (sputtering) und Verdampfen durch Elektronenstrahl (physical vapor deposition, PVD) sind schon fast die "klassischen" Nichtgleichgewichtsmethoden zur Darstellung metastabiler Verbindungen. Z.B. wurde Nb_3Ge mit 23,1 K (6) durch RF-Sputtern dargestellt. Auf dem Gebiet der Darstellung von A15-Nb_3Si durch Sputtern oder Elektronenstrahlverdampfung arbeiten seit 1972 fünf Arbeitsgruppen, vergleiche Tab. 6. Die experimentellen Methoden und Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Die Versuchsparameter variieren bei den einzelnen Autoren oft erheblich. Hier soll nur auf die sehr wichtige Substrat- und Tempertemperatur eingegangen werden. Die anderen Parameter werden in Abschnitt 10.1. diskutiert. Als Substrat-, bzw. Tempertemperatur wird von (109)(110) (114 - 116)(42) der Bereich 530 - 900 °C angegeben. Nicht untersucht wurde bis jetzt anscheinend der Bereich von 530 - 650 °C Substrattemperatur. Der günstigste Bereich scheint beim Sputtern bei 650 - 750 °C zu liegen. Hammond (42) findet für Verdampfungen die A15-Phase bei Substrattemperaturen bis 530 °C und tempert anschließend bis 680 °C. Johnson und Douglass (109)(110) scheiden quasiamorphes Material ab und tempern anschließend bei 750 °C für 3 Stunden. Allgemein wird berichtet, daß bei höheren Tempertemperaturen die A15-Struktur zerstört wird und sich stabilere Phasen bilden (z.B. (Ti_3P)-Nb_3Si bei ca. 1000 °C). Die erreichten T_c-Werte liegen bei vier Arbeitsgruppen zwischen 6,9 und 9,3 K (Tab. 5).

Dazu im Widerspruch stehen die Ergebnisse von Somekh und Evetts (117). Sie schieden ihr "Nb_3Si" bei ~1100 °C ab, wo die A15-Struktur an und für sich vollständig instabil sein sollte. Eine A15-Phase konnte aber an drei typischen A15-Reflexen (200, 210, 211) röntgenographisch nachgewiesen werden. Erstaunlich die relativ hohe Sprungtemperatur , die bei den besten Proben bei 14 K einsetzte. Anschließendes Tempern bei 770 °C für 12 Stunden zerstörte allerdings die A15-Phase wieder, die Sprungtemperatur fiel auf 9,3 K zurück. Die Autoren

Tabelle 6: Kathodenzerstäubung und Elektronenstrahlverdampfung bei A15-Nb_3Si, Versuchsparameter und Ergebnisse.

		Johnson u. Douglass 1972,1974 (109,110)	Testardi et al. 1974 (114)
1	Darstellungsart	RF-Dual-Target-Sputtering	DC-Getter-Sputtering
2	Restdruck	10^{-8} Torr	keine Angabe
3	Sputtergas	Ar	Ar
4	Sputtergasdruck	7 - 10 x 10^{-3} [Torr]	keine Angabe
5	Hochspannung	2150 V self-bias	keine Angabe
6	Target-Substrat-Abstand	wahrscheinlich 2 - 3 cm	keine Angabe
7	Substratmaterial	Al_2O_3	Saphir, Einkristall
8	Substrattemp. für A15	Substrat ist wassergekühlt	700 - 900 °C
9	Targetzusammensetzg. für A15	zusammengesetzt aus Legierungen	Legierung
10	Substratzusammensetzg. für A15	ca. 20 At% Si	keine Angabe
11	weitere Phasen neben A15	<20% Si: Nb, 25-30% (Ti_3P), 38% Nb_5Si_3	tetragonale Phase
12	Tempern bei A15	750 °C für 3 Std.	ca. 800 °C
13	Sprungtemperatur	6,9 K bei 24At% Si 5,3 K für Ti_3P	ca. 9 K
14	T_c-Erhöhung durch Tempern	ja	nein
15	Zerstörung von A15 durch Tempern	1000 °C Umwandlung in (Ti_3P)-Nb_3Si	keine Angabe
16	a_o [Å] für A15	5,16	keine Angabe
17	Bemerkungen		A15-Phase nicht identifiziert

Tabelle 6: Fortsetzung von Seite 47

	Hammond u. Hazra 1972,1974 (115,42)	Kammerdiner u. Wu 1976 (116)	Somekh u. Evetts 1977 (117)
1	Elektronenstrahl-verdampfung	RF-Sputtering	DC-Getter-Sputtering
2	keine Angabe	$<5 \times 10^{-7}$ [Torr]	$0,5 - 2 \times 10^{-11}$ [Torr]
3	--	Ar	Ar
4	--	2×10^{-2} [Torr]	400 [Torr]
5	--	1500 V	500 - 550 V
6	--	8 cm	2 cm
7	Al_2O_3	Mo-Blech	Saphir
8	<530 °C	650 - 750 °C	1370 K (~1100 °C)
9	aus den Elementen zusammengesetzt	zusammengesetzt, Nb: 90,3 - 95,8 %	zusammengesetzt und Legierung
10	bei 530 °C: 21 At% Si	keine Angabe	keine Angabe
11	bcc-Nb	bcc-Nb	Nb_5Si_3, teilweise Nb_3Si-(Ti_3P), -(Cu_3Au)
12	max. 680 °C	--	Zerstörung von A15 bei 770 °C
13	9,3 K bei 21 At% Si	4,65 - 8,6 K mit 3 Übergängen	14 - <4,2 K
14	ja	nein	nein
15	680 - 1000 °C in Nb_3Si-(Ti_3P)	keine Angabe	bei 1040 K für 12 h T_c fällt auf 9,3 K.
16	5,170 bei 21 At% Si	5,140	5,18
17			bei zu reinen Versuchsbedingungen fällt T_c wieder

glauben, daß die A15-Struktur wegen der hohen Substrattemperatur sich nur als sehr dünne Schicht lediglich an der Oberfläche des Films kurzfristig ausbilden kann. In tiefer liegenden Schichten soll sich die A15-Phase u.a. in die stabile Nb_5Si_3-Phase umwandeln.

Weiterhin vermuten die Autoren, daß geringe Verunreinigungen ihre A15-Phase stabilisieren. Wurden im Sputtersystem die Verunreinigungen durch die Verlängerung der Vorsputterzeit und Verkleinerung aller glühenden Einbauteile (z.B. die Substratheizung) zu stark reduziert, fiel die Sprungtemperatur bei unter diesen Bedingungen hergestellten Filmen auf 9 K. Eine A15-Phase war nicht mehr eindeutig auszumachen. Möglicherweise trägt auch die hohe Abscheidungstemperatur dazu bei, daß genügend Verunreinigungen in den Film aufgenommen werden, um eine A15-Phase zu stabilisieren. Der Widerspruch zu anderen Arbeiten, die die A15-Phase nur bei wesentlich tieferen Temperaturen fassen konnten, ist damit natürlich noch nicht behoben. Die Autoren gehen leider auf diese Frage nicht direkt ein und es werden weitere Ergebnisse abzuwarten sein.

6.2. CVD und Thermolyse

Kawamura und Tachikawa (118) stellten durch chemisches Abscheiden einphasiges A15-Nb_3Si mit Überschuß an Nb bei Reaktionstemperaturen zwischen 800 und 900 °C her. Die gefundenen Gitterkonstanten liegen zwischen 5,16 und 5,23 Å. Ihre höchste gefundene Sprungtemperatur beträgt 8.05 K bei 850 °C Abscheidungstemperatur, 10,9 At% Si und einer Gitterkonstanten a_o = 5,23 Å.

Eine etwas andere Methode versuchten Schrauzer und Prakash (119). Sie zersetzten das flüchtige Hydrid SiH_4 an einem glühenden Nb-Draht bei 1300 - 1600 °C. Nach anschließendem Tempern bei 700 °C für 46 Stunden konnte aber nur hexagonales $NbSi_2$ nachgewiesen werden. Dieses Thermolyseverfahren erscheint wenig erfolgversprechend für die Darstellung der metastabilen A15-Struktur,

da sich das stabile bcc-Nb-Gitter in eine metastabile Struktur umlagern müßte.

6.3. Ionenimplantation

Als relativ neue Nichtgleichgewichtsmethode wird seit kurzem auch die Ionenimplantation eingesetzt. Dies geht auf die Überlegung zurück, daß durch Ionenimplantation metastabile Verbindungen hergestellt und Löslichkeitsgrenzen überschritten werden können (120 - 122).

Söder (123) bestrahlte ca. 1500 Å dicke hochreine Nb-Filme mit Si^+-Ionen. Die Implantation erfolgte mit breit aufgefächertem Si^+-Strahl einer Energie von 120 keV bei Strahlstromdichten von ca 2 $\mu A/cm^2$ bei Zimmertemperatur. Die Dosen wurden in einem großen Bereich variiert, um auf der implantierten Fläche das Atomverhältnis 3 : 1 sicher zu erfassen. Die Filme wurden dann 2 Stunden bei verschiedenen Temperaturen (550 - 925 °C) getempert. Eine A15-Nb_3Si-Phase hat sich bei keinem Versuch gebildet, die gebildeten Phasen wurden nicht weiter untersucht. Die Sprungtemperatur lag zwischen 2,5 und 7 K.

Die Ionenimplantation erscheint wenig erfolgversprechend, da Ionen, die mit einer gewaltigen Energie von 120 keV auf eine Gitterstruktur auftreffen, jegliche metastabile A15-Struktur, wenn sie sich überhaupt zumindest quasiamorph gebildet haben sollte, wieder zerstören. Ein Tempern würde dann nur bei den entsprechend hohen Temperaturen stabilere Phasen, Nb feste Lösung und α-Nb_5Si_3 erzeugen.

Eine etwas andere Methode verfolgten Clapp und Rose (124): Ihr Ausgangsmaterial ist gut geordnetes A15- $Nb_3Al_{0.9}Si_{0.1}$ mit hohem T_c. Aus der Oberfläche wird durch Wärmebehandlung Al hinausdiffundiert. Si wird dann in dieses Al-arme Material implantiert. Die Al-arme Oberfläche (bis ca. 1500 Å Tiefe) hat keine A15-Struktur mehr, sondern geht in eine gestörte bcc-Nb-Struktur über. Nach der Implantation ist diese bcc-Struktur noch unge-

ordneter. Durch anschließendes Tempern bis 980 °C kristallisiert diese Oberfläche auf dem erhalten gebliebenen A15-Untergrund epitaktisch um und bildet eine A15-Phase der Zusammensetzung $Nb_3Al_{0.2}Si_{0.8}$.

Ein T_c konnte für diese Phase nicht gemessen werden, da die Sprungtemperatur des Untergrundes höher lag und ein möglicher zweiter, schwächerer Übergang mit der angewendeten Widerstandsmethode nicht festgestellt werden konnte. Die Schwierigkeit bei dieser Methode wird sein, daß die A15-Struktur durch das Hinausdiffundieren von Al völlig zerstört wird und zu ihrer Rückbildung hohe Temperaturen notwendig sind. Dadurch wird aber immer wieder neues Al aus dem Untergrund in die Oberflächenschicht diffundieren und somit kein reines Nb_3Si zu erhalten sein. Außerdem wird man bestenfalls für ein "Nb_3Si" die durch den $Nb_3Al_{0.9}Si_{0.1}$ -Untergrund vorgegebene Gitterkonstante von 5,174 Å erreichen.

6.4. Hohe Drücke

Léger und Hall (108) synthetisierten Nb-Si-Phasen unter Druck bis 70 kbar bei Temperaturen von 1000 - 2000 °C. Sie konnten neben einer bcc-Phase (a_o = 3,377 Å) eine hexagonale und eine tetragonale Phase identifizieren. Die genauen Strukturen sind unbekannt. Ihre Ergebnisse sind nicht sehr überzeugend, da die gemischten Pulver der reinen Elemente als Ausgangsmaterial verwendet wurden und die Proben nicht ganz durchreagierten. Eine A15-Struktur konnte nicht festgestellt werden.

Aufgrund des Vergleichs der Kompressibilitäten der Elemente folgern die Autoren, daß Nb_3Si in der A15-Struktur auf diesem Weg nicht darzustellen ist. Xu und Zhu (125) nehmen allerdings an, daß bei Drücken über 150 kbar die Kompressibilitäten der Elemente eine Bildung der A15-Struktur wieder begünstigen sollten. Waterstrat et al. (104) vermuten durch den Vergleich der Atomvolumina, daß bei hohen Drücken eine A15-Struktur gegenüber der Ti_3P-Struktur für Nb_3Si bevorzugt sein sollte: A15-Nb_3Si (bei

einer angenommenen Gitterkonstanten a_o = 5,11 Å) hat ein Atomvolumen von 16,68 $Å^3$/Atom im Gegensatz zu 16,95 $Å^3$/Atom für die Ti_3P-Struktur. Bei hohen Drücken wäre also die dichtere A15-Struktur energetisch bevorzugt. Bei ihren Versuchen benutzten Waterstrat et al. (104) im Gegensatz zu Léger und Hall (108) eine Legierung (bcc-Nb_3Si-Filme, dargestellt durch RF-Sputtern) als Ausgangsmaterial. Bei Drücken zwischen 15 und 100 kbar wurden die Proben bei 800 °C getempert. Es entstand ein (Ni_3P)-Nb_3Si (Abschnitt 5.2.1.) und zwei weitere noch unbekannte Hochdruckphasen (Abschnitt 5.2.2.). Eine A15-Phase konnte bisher nicht gewonnen werden, die Autoren hoffen, durch Veränderung von Druck und Temperatur die A15-Phase doch noch auf diesem Weg darstellen zu können. Solche Druckversuche können ein möglicher Weg sein. Das unerwartete Auftreten einer ganzen Reihe neuer Phasen bei wenig veränderten Versuchsparametern zeigt, daß die Existenzbereiche dieser Phasen (evtl. A15-Nb_3Si eingeschlossen) vermutlich sehr eng nebeneinanderliegen. Der Wahl der richtigen Versuchsparameter kommt daher eine große Bedeutung zu.

Pan et al. (126) verwendeten höchste Drücke. Sie setzten gepulvertes Nb_3Si einer explosionsartigen Kompression von ca. 1 Millon bar aus. Die Autoren nehmen an, ca. 5% A15-Nb_3Si mit einer Gitterkonstanten a_o = 5,03 $\pm$ 0,01 Å und einem T_c-Wert von 18,5 - 13 K erhalten zu haben. Ihre Röntgendaten sind allerdings nicht sehr überzeugend und das Ergebnis wird durch Waterstrat et al. (104) als mögliche Verunreinigung durch NbC oder NbN angezweifelt. Eindeutige Beweise für eine A15-Struktur können Pan et al. nicht vorbringen.

6.5. Metallurgische Methoden

Es hat nicht an Bemühungen gefehlt, durch geeignete metallurgische Methoden Nb_3Si in der A15-Struktur zu erhalten. Diese Methoden führten bis jetzt nicht zum Erfolg. Das Hauptproblem dabei ist, die Bildung der thermodynamisch stabilen Gleichgewichtsphasen zu unterbinden. Die ersten

Versuche gehen auf Daerdorff et al. (98) zurück, die durch Lichtbogenschmelzen aber nur ein Nb_3Si in der Ti_3P-Struktur erhielten.

Die weitere Entwicklung geht dahin, durch hohe Abschreckgeschwindigkeiten der Schmelze die gegenseitige Löslichkeit der Komponenten im festen Zusand zu erhalten, d.h. den Bereich der festen Lösungen zu erweitern und durch die Änderung der Phasenstruktur der Legierungen metastabile Verbindungen einzufrieren. Homogenitätsbereiche kongruent schmelzender Verbindungen lassen sich auf diesem Wege ebenfalls erweitern. Eine Beschreibung der verschiedenen Methoden für Abschreckgeschwindigkeiten von 10^5 - 10^7 Grad/sec und ihre Anwendung bei der Untersuchung supraleitender Verbindungen findet sich bei Savitskij et al. (127).

Müller (95) und Savitsky et al. (128) versuchten durch schnelles Abschrecken supraleitendes Nb_3Si zu gewinnen: Müller konnte in keinem Fall A15-Nb_3Si nachweisen. Savitsky et al. konnten durch Schnellabschrecken (Abschreckraten 10^5 - 10^6 Grad/sec) und anschließendes Tempern von Schmelzen der Zusammensetzung A_3B zwar supraleitende A15-Phasen der Systeme Nb-Al, Nb-Ga, Nb-Ge, V-Ga, V-Ge und V-Si gewinnen, für das System Nb-Si konnte aber keine A15-Phase gefunden werden. Die schnellabgeschreckte Nb-Si-Legierung mit 26 At% Si-Anteil zeigte ein feinkörniges Zweiphasengefüge (bcc-Mischkristall und tetragonales Nb_5Si_3), d.h. es bildeten sich die stabilen Gleichgewichtsphasen. Supraleitfähigkeit konnte bis 4,2 K hinunter keine festgestellt werden. Durch anschließendes Tempern bildete sich eine nicht supraleitende tetragonale Phase (die Autoren vermuten Nb_3Si in der Ti_3P-Struktur). Wahrscheinlich sind die Abschreckgeschwindigkeiten bei diesen metallurgischen Verfahren zu gering, wie ein Vergleich mit Abschreckgeschwindigkeiten, wie sie für Sputtern oder Verdampfen angenommen werden, zeigt (Abb. 22).

Waterstrat und Müller (130) versuchten auf schmelzmetallurgischem Wege durch stufenweise Substitution von Sn durch Si in A15-Nb_3Sn ein A15-Nb_3Si zu erreichen. Der

Si-Anteil ließ sich aber unter Erhaltung der A15-Struktur nur bis zu einer Phase $Nb_{83}Sn_{12}Si_5$ vergrößern.

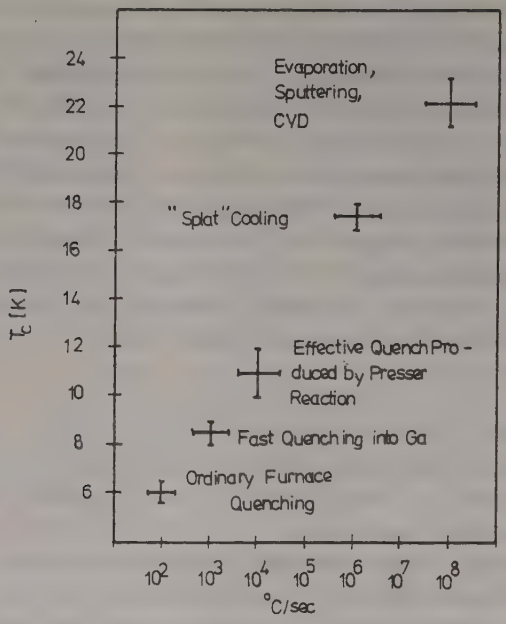


Abb. 22: Die Abhängigkeit der Sprungtemperatur T_c von den Abschreckgeschwindigkeiten bei A15-Nb_3Ge-Proben für verschiedene Darstellungsmethoden (129).

Umfangreichere Versuche durch stufenweise Substitution der B-Komponente in A_3B- Nb_3Sn, Nb_3Al, Nb_3Ga und Nb_3Ge durch Si, sowie durch Substitution der A-Komponente in V_3Si durch Nb zur Annäherung an A15-Nb_3Si führte Müller (43) durch. Größere Anteile an Si bzw. Nb konnten in das A15-Gitter eingebaut werden. Die Sprungtemperaturen der binären Phasen ließen sich jedoch durch die teilweise Substitution nicht erhöhen, sondern wurden sogar beträchtlich gesenkt. Für diese T_c-Senkung ist in erster Linie eine Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung bzw. bei bereits nichtstöchiometrisch vorliegenden binären Phasen eine Verstärkung der Nichtstöchiometrie

verantwortlich. Der Autor vermerkt, daß binäres Nb_3Si mit A15-Struktur auf schmelzmetallurgischem Wege nicht darstellbar ist.

Waterstrat (100) versuchte durch Einführung von atomarem Wasserstoff in ein (Ti_3P)-Nb_3Si-Gitter diese Struktur zu destabilisieren, um so mit der Aufweitung des Gitters möglicherweise eine A15-Struktur zu erreichen. 48 At% Wasserstoff entsprechend H/M = 0,96 konnten eingeführt werden. Eine Strukturumwandlung wurde nicht beobachtet.

Insgesamt erscheinen alle metallurgischen Methoden wenig aussichtsreich, da im Gegensatz zu den in den Abschnitten 6.1. - 6.4. beschriebenen Methoden stets die thermodynamisch stabileren Phasen bevorzugt werden.

6.6. Sprungtemperaturen für A15-Nb_3Si

Die bis heute aus der Literatur bekannten Daten über die Sprungtemperatur für A15-Nb_3Si (Tab. 7) lassen mit einem Blick die große Diskrepanz zwischen den tatsächlichen experimentellen Ergebnissen und den theoretischen Voraussagen erkennen. Aber auch innerhalb der experimentellen Daten ergibt sich zur Zeit noch keine sinnvolle Ordnung. So ist ein zu erwartender gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Gitterkonstanten a_o und der Sprungtemperatur T_c nicht erkennbar (Abb. 23). Z.B. wird eine der höchsten Sprungtemperaturen mit 8,05 K unerwartet bei der höchsten bisher bekannten Gitterkonstanten a_o = 5,23 Å gefunden (118).

Bei einer kritischen Beurteilung der einzelnen gemessenen Proben ist zu unterscheiden zwischen Werten oberhalb und unterhalb T_c = 9,3 K (T_c für reines Nb).

Für Werte oberhalb 9,3 K ist es zumindest ausgeschlossen, daß die gefundene Sprungtemperatur bcc-Nb oder bcc-Nb feste Lösung (mit interstitiell gelöstem Si) zuzuordnen ist. Der hohe Wert von Pan et al. (126) erscheint fragwürdig (Abschnitt 6.5.). Die von Somekh und Evetts (117)

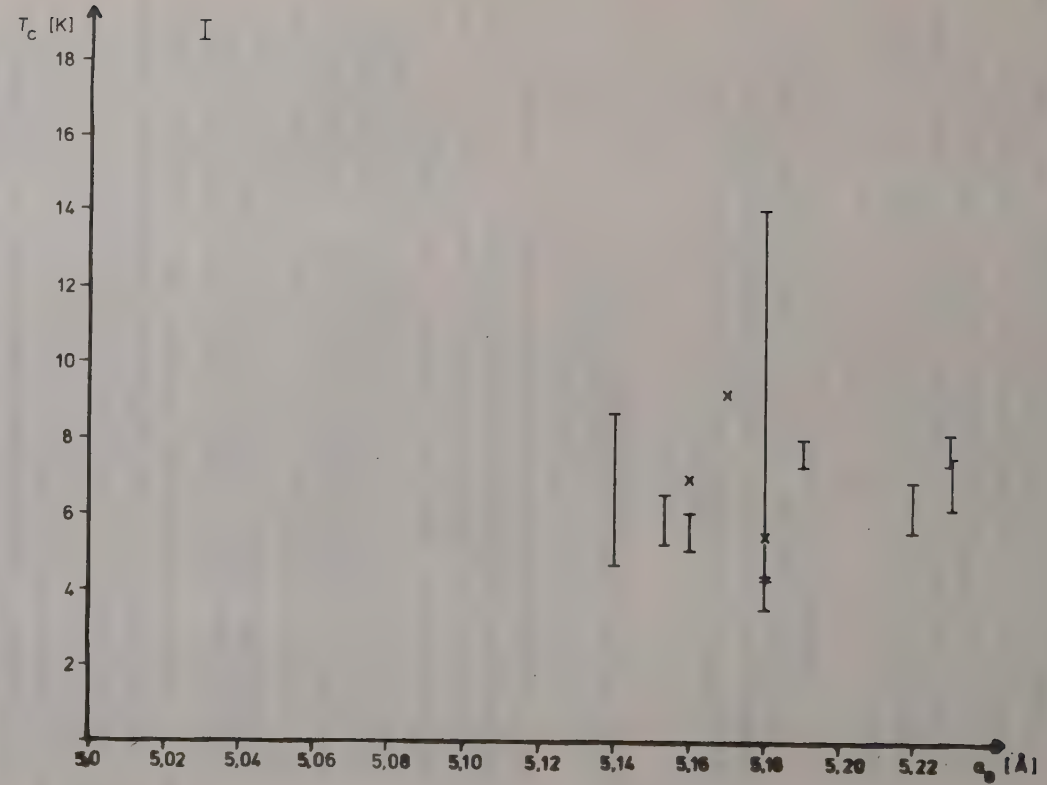


Abb. 23: Vergleich zwischen T_c [K] und a_o [Å] bei verschiedenen Proben A15-Nb_3Si (Literaturdaten).

gefundene A15-Struktur ist möglicherweise durch Verunreinigungen stabilisiert. Hier wird in Zukunft zu prüfen sein, ob möglicherweise diese Verunreinigungen einen Einfluß auf die Stabilität und die Sprungtemperatur der A15-Phase ausüben. Testardi (131) konnte für sein T_c keine Phase zuordnen. Hier wird man auf weitere Ergebnisse warten müssen.

Tabelle 7: Gemessene Sprungtemperaturen für A15-Nb_3Si

Darstellung	T_c [K]	a_o [Å]	Literatur
Explosionsdruck	19 - 13	5,03	Pan (126)
DC-Getter-Sputtern	14 - 4,2	5,18	Somekh, Evetts (117)
Blitztempern	12	-	Testardi (131)
CVD	8,05	5,23	Kawamura, Tachikawa (118)
Elektronenstrahl-verdampfung	9,3	5,17	Hammond, Hazra (115) Hammond (42)
DC-Getter-Sputtern	9	-	Testardi (114)
RF-Sputtern	8,6	5,140	Kammerdiner, Wu (116)
RF-Sputtern	6,9	5,16	Johnson, Douglass (110)(109)

Bei den T_c-Werten unterhalb 9,3 K bis etwa 8 K besteht das Problem der konkurrierenden bcc-Nb-Phase. Wird in bcc-Nb etwas Si eingelagert, sinkt die Sprungtemperatur bis auf einen Wert von etwa 8 K (Abb. 24)(95). Dieses Phasengemisch, nämlich bcc-Nb feste Lösung und Nb_5Si_3, existiert bis zu einem Gesamt-Si-Anteil von 37,5 At%. Bei Hammond und Hazra (115) und Hammond (42), Testardi (114), Kammerdiner und Wu (116) ist daher, da kein einphasiges Material vorliegt, die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die angegebenen T_c-Werte einer solchen Phase bcc-Nb feste Lösung zugeordnet werden müssen. Kammerdiner und Wu (116) geben drei Übergänge von 4,65 - 8,6 K an. Als Phasen geben sie A15 und bcc-Nb feste Lösung an, der dritte Übergang mag einer Phase zuzuordnen sein, die röntgenographisch nicht nachzuweisen war. Hier liegt es nahe, den höchsten Wert 8,6 K der bcc-Nb festen Lösung zuzuordnen.

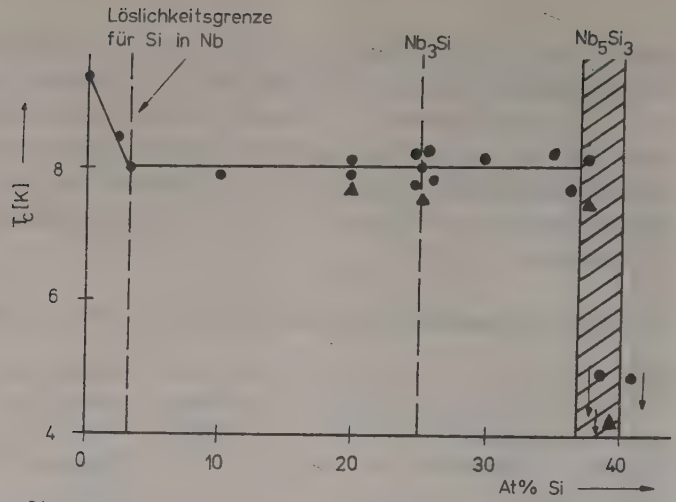


Abb. 24: Sprungtemperaturen niobreicher binärer Nb-Si-Legierungen (95).

Realistisch für ein A15-Nb_3Si erscheinen die Werte von Kawamura und Tachikawa (118) mit 8,05 K, da hier einphasiges Material vorliegt, und von Johnson und Douglass (110)(109) mit 6,9 K, da hier die Zuordnung zu anderen Phasen ausgeschlossen ist. Die hier zusammengefaßten Werte zeigen, daß trotz des erheblichen experimentellen Aufwandes der Durchbruch zu einem Nb_3Si mit hohen Sprungtemperaturen bis jetzt noch nicht gelungen ist.

6.7. Zusammenfassung

Wegen der Metastabilität von A15-Nb_3Si stößt man bei allen Darstellungsmethoden auf dieselben grundsätzlichen Schwierigkeiten, die A15-Phase stöchiometrisch, einphasig und gut geordnet zu erhalten. Von allen heute bekannten A15-Phasen ist Nb_3Si sicherlich die am wenigsten stabile. Daher scheinen für die Darstellung Nichtgleichgewichtsprozesse wie PVD, CVD und Kathodenzerstäubung besonders geeignet. Die bei diesen Verfahren am Substrat auftreffenden Atome werden extrem schnell abgeschreckt, erfahren aber gleichzeitig durch eine entsprechende Substrattemperatur und/oder als zweiten Schritt durch Tempern die notwendige Aktivierungsenergie, sich zu bevorzugten (metasta-

bilen) Strukturen zu ordnen. Die Abschreckrate beträgt etwa 10^8 Grad/sec (Abb. 22 in Abschnitt 6.5.). Für metallurgische Methoden mit wesentlich geringeren Abschreckraten ($\leq 10^6$ Grad/sec) scheint wenig Aussicht auf Erfolg zu bestehen. Noch weitgehend unbekannt ist das Verhalten des Nb-Si-Systems bei hohen Drücken. Da hier eine "andere" Thermodynamik mit noch weitgehend unbekannten Gleichgewichtsphasen herrscht, darf man auf weitere Ergebnisse gespannt sein.

Nach einem Gedanken von Testardi et al. (131) spielt bei der Bildung metastabiler supraleitender Phasen die Kinetik eine wichtige Rolle. Die Autoren schlagen ein (vereinfachtes) Diagramm für metastabile A15-Phasen vor, in dem die freie Energie ΔG gegen eine Reaktionskoordinate φ aufgetragen ist (Abb. 25). Der quasiamorphe Zustand A entsteht bei vielen A15-Phasen, die als Film bei Substrattemperaturen ≤ 400 °C abgeschieden werden. Bei sehr hohen Abscheidungstemperaturen $T > E_1/k$ und E_2/k bildet sich die stabile Phase C2, die normalerweise auch bei schmelzmetallurgischen Verfahren erhalten wird. Falls eine metastabile Phase C1 existiert, kann sie nur in dem Temperaturintervall $E_1/k < T < E_2/k$ erhalten werden, bei höheren Temperaturen geht sie in die thermodynamisch stabile Phase C2 über.

Testardi et al. (131) wandten dieses Modell auf die Darstellung von A15-Nb_3Si an: Quasiamorphe "Nb_3Si"-Filme (abgeschieden bei Substrattemperaturen zwischen 50 und 400 °C) werden kurzen Stromimpulsen (1 - 3 A $\hat{=}$ 10^5 - 10^6 A/cm^2) für Zeitintervalle von 0,1 - 5 sec ausgesetzt. Die Proben befinden sich während des Stromdurchgangs in flüssigem Helium. Das quasiamorphe Material lagert sich durch das Blitztempern um, es entstehen neue metastabile Phasen, die durch die kinetische Kontrolle abgefangen und eingefroren werden. Diese Phasen konnten bis jetzt nicht identifiziert werden. Die höchsten Sprungtemperaturen (T_c = 12 K) wurden bei Filmen gemessen, die kurz vor der Zerstörung standen.

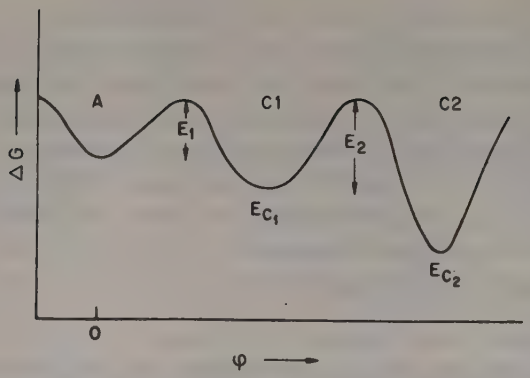


Abb. 25: Die freie Energie Δ G in Abhängigkeit von der Reaktionskoordinate φ für metastabile A15-Phasen. Die Energieminima bezeichnen amorphe (A), metastabile (C1) und stabile (C2) Phasen. (131).

Die Vorstellung einer kinetischen Kontrolle bei der Gewinnung von A15-Nb_3Si stimmt recht gut mit den übrigen aus der Literatur bekannten Daten überein. Geht man von den stabilen Phasen bcc-Nb, Nb_5Si_3 und (Ti_3P)-Nb_3Si (das zwar bei tiefen Temperaturen selbst metastabil ist, aber gegenüber der A15-Phase stabiler ist) aus, so ist es noch nie gelungen, diese unter thermodynamischer Kontrolle in die A15-Phase umzuwandeln. Die Überlegung von Müller (88), der für Nb_3Si die Umwandlung des Ti_3P-Gitters in eine A15-Struktur für möglich hält, ist wahrscheinlich falsch.

Die Aktivierungsenergien der verschiedenen Nb-Si-Phasen müssen recht ähnlich sein. Die A15-Phase konnte erst ein einziges Mal (durch CVD) (118) einphasig, aber auch hier nicht stöchiometrisch, gewonnen werden. Normalerweise treten gleichzeitig verschiedene Konkurrenzphasen auf: bei einem Anteil < 20 At% Si als zweite Phase bcc-Nb feste Lösung, zwischen 20 und 25 At% Si (Ti_3P)-Nb_3Si und schließlich > 38 At% Si Nb_5Si_3 (Johnson und Douglass) (34). Andere Arbeitsgruppen berichten ebenfalls von einer tetragonalen Phase bzw. von bcc-Nb als Konkurrenzphase (Testardi et al. (114), Hammond (42) und Kammerdiner und Wu (116)).

Bei Temperversuchen ergibt sich ein ähnliches Bild (Johnson und Douglass)(110)(109). Sie scheiden auf einem wassergekühlten Substrat ab und tempern anschließend für 3 Stunden bei 750 °C. Es entsteht u.a. die A15-Struktur. Werden die Temperaturen erhöht (Substrat- und Tempertemperatur), bilden sich die thermodynamisch stabilen Konkurrenzphasen: (Ti_3P)-Nb_3Si, bcc-Nb und Nb_5Si_3. Hammond und Hazra (115) führten ähnliche Versuche durch. Eine amorphe Phase A wird in verschiedenen Schritten getempert. Auch hier gelingt es nicht, die reine A15-Phase zu gewinnen, es entsteht als zweites Produkt die tetragonale Phase T:

$$A \xrightarrow[24\ h]{620\ ^\circ C} A15 + A \xrightarrow[170\ h]{640\ ^\circ C} A15 + T + A \xrightarrow[24\ h]{680\ ^\circ C}$$

$$A15 + T \xrightarrow{720\ ^\circ C} A15\ (\text{besser geordnet}) + T\ (\text{mehr})$$

Die aus der Literatur bekannten Versuchsergebnisse zeigen, daß bis heute noch keineswegs die für die Bildung der metastabilen A15-Phase optimale Methode entwickelt werden konnte.

7. Darstellung metastabiler A15-Filme durch epitaktisches Aufwachsen

7.1. Definition und Mechanismus

Unter Epitaxie wird die orientierte Verwachsung verschiedener Kristalle verstanden, so daß kristallographische Beziehungen (z.B. parallele Ebenen oder Achsen) zwischen dem Träger (Wirt, Substrat) und dem Gast (Depositkristall) entstehen. Die Abscheidung kann aus der Lösung, der Dampfphase oder der Schmelze, aber auch auf elektrolytischem Wege erfolgen. Zu unterscheiden sind:

- Isoepitaxie (oder Homoepitaxie), bei der die aufwachsende Schicht aus demselben Material wie das Substrat besteht und

- Heteroepitaxie, bei der es sich um unterschiedliche Materialien handelt.

Die gebräuchlichsten Methoden, einkristalline Filme zu erhalten, beruhen auf der Epitaxie, z.B. die Abscheidung kubisch-flächenzentrierter Metalle auf (100)-Alkalihalogenidoberflächen durch Verdampfung der Gastkomponente im Vakuum.

In dieser Arbeit wird unter Epitaxie in einem etwas erweiterten Sinne die Verwachsung von polykristallinen Filmen mit polykristallinen Substraten verstanden. Die Entstehung einer epitaktisch gewachsenen, einkristallinen Schicht verläuft nach heutigen Vorstellungen über verschiedene Stufen (132 - 136):

a. Die Keimbildung der aufwachsenden Phase ist der Initialvorgang der Epitaxie. Die hierfür erforderliche Aktivierungsenergie wird durch den geeigneten Träger abgesenkt. Die entstehenden Keime ordnen sich als parallele Fläche gegenüber dem Wirtskristall an, die einzelnen Richtungselemente besitzen aber eine geringe Orientierung.

b. Mit steigender Bedampfungsmenge nimmt die Keimzahl zu, ohne daß sich die Keime vergrößern, die azimutale Orientierung verbessert sich nur geringfügig. Kommen die Keime miteinander in Kontakt, beginnt das "Zusammenlaufen" (Koaleszenz) der vorher isolierten Keime. Es liegt ein flüssigkeitsähnlicher Zustand vor. Die Zahl der Gastkriställchen wird erniedrigt, ihre Größe nimmt zu, eine azimutale Orientierung entsteht.

c. Als dritte Phase folgt die sog. Auffüllphase. Die noch bestehenden Lücken in der entstehenden Schicht beginnen sich zu füllen. Ein zusammenhängender einkristalliner Film entsteht.

Eine Reihe von Parametern, die hier nicht weiter diskutiert werden können, sind für das Zustandekommen einer Epitaxie verantwortlich. Dazu zählen als wichtigste: die Gitteranalogie zwischen Substrat- und Gastkristall, die Aufwachsgeschwindigkeit, die Kristalltemperatur, der Druck

und die Art der Restgasatmosphäre bei Epitaxie unter Vakuum (d.h. die Bedeckung des Substrates durch adsorbierte Fremdmoleküle).

7.2. Epitaxie bei Nb_3Ge

Dayem et al. (54) benutzten das epitaktische Aufwachsen erfolgreich für die Bildung von stöchiometrischem Nb_3Ge in der A15-Struktur: Durch Elektronenstrahl-Koverdampfung schieden sie als Untergrund für die Epitaxie Nb und Ir auf poliertem Saphir ab. Nb und Ir bilden im Homogenitätsbereich von 21,5 - 28,5 At% Ir eine geordnete A15-Struktur. Die Gitterkonstante fällt linear bei wachsendem Ir-Anteil von 5,169 Å auf 5,125 Å. Auf diese Substrate wurden Nb_xGe-Filme epitaktisch aufgedampft. Diese Filme scheiden sich, entsprechend der vorgegebenen Gitterkonstanten des Nb_xIr-Untergrundes im Homogenitätsbereich von 17 - 26,3 At% Ge mit einer Gitterkonstanten zwischen 5,176 Å und 5,135 Å ab (Abb. 26).

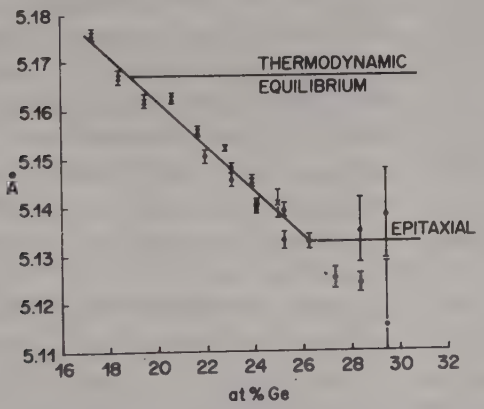


Abb. 26: Gitterkonstante von epitaktisch aufgewachsenem Nb_xGe auf Nb_xIr in Abhängigkeit vom At%-Anteil Ge. Die einphasige A15-Struktur reicht von 17 - 26, 3 At% Ge. (54).

Dieser Homogenitätsbereich bei epitaktisch gewachsenem Nb_3Ge schließt die stöchiometrische Zusammensetzung mit 25 At% Ge bei einer Gitterkonstanten a_o = 5,138 Å ein. Diese Zusammensetzung ist normalerweise nicht so einfach zu erreichen. Die stöchiometrische Zusammensetzung lieg weit außerhalb des thermodynamischen Stabilitätsbereiches von Nb_3Ge, der seine Grenze zur Ge-reichen Seite schon bei 19 At% Ge hat. Thermodynamisch stabiles "Nb_3Ge" hat eine wesentlich größere Gitterkonstante a_o = 5,168 Å bei 19 At% Ge mit einer geringen Sprungtemperatur T_c < 9 K. Für die stöchiometrische Zusammensetzung Nb_3Ge wurde von Dayem et al. ein höchstes T_c von 22,5 K gemessen. Dies zeigt deutlich den Nutzen der Epitaxie.

7.3. Verunreinigungen und Epitaxie

Die Epitaxieversuche von Dayem et al. lassen auch ein anderes Phänomen, für das bis jetzt keine ausreichende Erklärung gefunden werden konnte, möglicherweise in einem anderen Licht erscheinen.

Gavaler et al. (137)(138) beobachteten, daß geringe Verunreinigungen (z.B. Sauerstoff) als notwendige Bestandteile in aufgestäubten Nb_3Ge-Filmen mit hohem T_c (22 - 23 K) erforderlich sind. Die höchsten Sprungtemperaturen wurden bei 0,1 Atom eingebauten Sauerstoff pro Nb_3Ge-Einheit erzielt. Der Sauerstoff kann entweder aus dem Substrat (Al_2O_3) oder durch Entgasung aus den Vakuumeinbauteilen stammen. In hochreinen Apparaturen mußte Sauerstoff als Gas mit geringem Partialdruck ($\sim 10^{-6}$ Torr) eingeleitet werden. Eine vollkommen sauerstofffreie Sputteratmosphäre, die sich bei reaktivem Sputtern mit GeH_4 bildet (GeH_4 gettert Sauerstoff), verhindert vollständig die Bildung der metastabilen A15-Phase. Die Sprungtemperatur fällt unter 4,2 K. Umgekehrt, wird mit GeH_4 durch reaktives Sputtern das thermodynamisch stabile A15-V_3Ge erzeugt, erhöht sich sogar die Sprungtemperatur von $\sim$ 6,5 K auf 8,2 K.

Die Bedeutung geringer Verunreinigungen zur Stabilisierung metastabiler Phasen und zur Erhöhung der Sprung-

temperatur wurde von anderen Arbeitsgruppen bestätigt (139 - 141). Gavaler et al. (142) interpretieren nun aufgrund weiterer Messungen die Rolle geringer Verunreinigungen folgendermaßen: Durch Auger-Analyse wurde festgestellt, daß die Sauerstoff-Verunreinigungen sich hauptsächlich in dem Bereich, der direkt am Substrat angrenzt, befinden (bis 1 Atom Sauerstoff pro Nb_3Ge-Einheit) und sich bei zunehmendem Abstand vom Substratuntergrund (ab 500 Å) kontinuierlich verringern (bis < 1 At% O). Dies gilt für Al_2O_3-Substrate. Bei sauerstofffreien Substraten (V oder Ta) fehlt diese Verunreinigung, die Sprungtemperatur fällt ab auf ca. 13 K. Die Autoren vermuten, daß durch diesen Sauerstoffanteil sich direkt auf dem Substrat eine stabile Nb_3Ge-Phase mit stark erweiterter Gitterkonstante (5,20 - 5,25 Å) bilden kann. Durch den sich verringernden Sauerstoffanteil bei zunehmender Schichtdicke (> 1000 Å) verringert sich die Gitterkonstante, und der metastabile Bereich wird bei a_o = 5,17 Å erreicht. Es wird postuliert, daß dieser allmähliche Wechsel zur metastabilen Struktur mit kleineren Gitterparametern durch einen "homoepitaktischen" Aufwachsprozeß auf die darunterliegenden Nb_3Ge-Schichten zustande kommt. Bei einer Gitterkonstanten von 5,14 Å werden dann die Werte für Filme mit hohem T_c erreicht. Es bleibt aber unverständlich, weshalb Gavaler auf einen Vorgang, der a_o verkleinert, den Begriff "Epitaxie" anwendet. Die verunreinigten Nb_3Ge-Schichten würden in der Gavalerschen Hypothese die Rolle des Nb_3Ir-Untergrundes übernehmen.

7.4. Epitaxie bei Nb_3Si

Wird die Methode von Dayem et al. (54) auf das Problem Nb_3Si übertragen, stellen sich noch schwierigere Probleme. Nb_3Si in der A15-Struktur wird schwerer zu erhalten sein als sein Nachbar Nb_3Ge. Da für das hypothetische Nb_3Si in der A15-Struktur eine Gitterkonstante zwischen 5,08 und 5,11 Å zu erwarten ist, sind der Auswahl eines geeigneten Substrates enge Grenzen gesetzt. Für diesen Bereich bieten sich nach meinen Recherchen nur zwei gün-

stige Verbindungen in der A15-Struktur an: Ti_3Au und Nb_3Ir. Epitaktische Versuche mit Ti_3Au-Substraten sind aus der Literatur bisher nicht bekannt. Nb_xIr hat als kleinste Gitterkonstante 5,125 Å (54). Johnson und Douglass (34) geben einen Wert von 5,13 Å an. Das würde für ein epitaktisch aufwachsendes Nb_3Si schon eine Verbesserung gegenüber den bis jetzt erreichten Gitterkonstanten bedeuten.

Über die Verwendung von Nb_3Ir für die Epitaxie zur Gewinnung von Nb_3Si wird nur einmal berichtet. Waterstrat et al. (104) wählten Nb_3Ir (a_o = 5,13 Å) als Matrixsubstanz bei Druckversuchen zur Umwandlung von bcc-Nb_3Si in A15-Nb_3Si. Die Darstellung der A15-Phase auf diesem Wege mißlang.

Über einen weiteren Epitaxie-Versuch bei Nb_3Si wird von Clapp und Rose (124) berichtet, allerdings mit einer A15-Verbindung als Substrat, die schon eine größere Gitterkonstante besitzt: Die Autoren verwendeten metallurgisch dargestelltes $Nb_3Al_{0.9}Si_{0.1}$ mit einer Gitterkonstanten a_o = 5,174 Å. Aus der Oberfläche dieses Materials wurde Al durch Wärmebehandlung entfernt und Si implantiert. Durch Tempern bildete sich schließlich auf dem erhalten gebliebenen Untergrund epitaktisch die A15-Phase $Nb_3Al_{0.2}Si_{0.8}$ (Abschnitt 6.3.). Die Sprungtemperatur dieser Schicht blieb aber kleiner als die des Untergrundes, so daß ein T_c nicht gemessen werden konnte.

8. Aufgabenstellung und Lösungsentwurf

Aus der Durchsicht der Literatur ergeben sich die Bedingungen für die Darstellung von Supraleitern mit hohen und höchsten Sprungtemperaturen. Die Suche nach neuen Verbindungen konzentriert sich u.a. in den letzten Jahren auf die Darstellung einer stöchiometrischen, einphasigen und gut geordneten A15-Nb_3Si-Struktur. Nach der Theorie bietet die A15-Struktur wegen ihrer voneinander unabhängigen, eindimensionalen Leiterketten günstige Voraussetzungen für hohes T_c.

Unter allen denkbaren A15-Verbindungen nimmt das Nb_3Si wiederum eine Sonderstellung ein. Empirisch hat sich ergeben, daß bei A15-Verbindungen die metastabilen Strukturen eine besonders hohe Sprungtemperatur erwarten lassen (z.B. Nb_3Ge mit 23 K als derzeitiger Rekordhalter ist eine metastabile Verbindung). Nb_3Si gerät dabei wegen des ungünstigen Radienverhältnisses seiner Elemente überhaupt an die Grenze einer möglichen Existenzfähigkeit als A15-Phase. Die dadurch bedingte geringe Stabilität von A15-Nb_3Si ist daher Hauptproblem aber auch Hauptanreiz bei der Darstellung. Dieses Problem konnte bis jetzt nicht zufriedenstellend gelöst werden, was sich an den bis heute erreichten relativ geringen Sprungtemperaturen (zwischen 6,9 und 14 K) ausdrückt.

Aufgabe dieser Arbeit war, die Existenzbedingung von A15-Nb_3Si im Nb-Si-System im einzelnen zu untersuchen und den Weg für die Darstellung von A15-Nb_3Si mit hohen Sprungtemperaturen zu ebnen. Folgende Probleme waren dabei zu beachten:

a. Wegen der Metastabilität versucht die A15-Struktur in thermodynamisch stabilere Konkurrenzphasen auszuweichen (insbesondere bcc-Nb feste Lösung, α-Nb_5Si_3 und (Ti_3P)-Nb_3Si). Die Versuchsbedingungen müssen so gewählt werden, daß diese unerwünschten Konkurrenzphasen weitgehend unterdrückt werden.

b. Die A15-Phase selbst versucht sich durch Nichtstöchiometrie und Gitterfehler zu stabilisieren. Das führt zur Verletzung der Leiterketten und/oder zu dreidimensionalen Metall-Metall-Verknüpfungen in der A15-Struktur. Beides senkt die Sprungtemperatur und sollte möglichst bei der Darstellung vermieden werden.

Als apparative Methode kommt nur ein Nichtgleichgewichtsprozeß in Frage. Thermodynamisch kontrollierte Gleichgewichtsprozesse (z.B. normale Schmelzmetallurgie) würden immer nur zu den thermodynamisch stabileren Konkurrenzphasen führen. In dieser Arbeit wurde ein Kathodenzerstäubungssystem verwendet. Die Kathodenzerstäubung scheint

unter den denkbaren Methoden besonders begünstigt zu sein, denn auch das metastabile Nb_3Ge mit T_c = 23 K wurde beispielsweise so gewonnen. Die Kathodenzerstäubung bietet den Vorteil, Abschreckprozesse (kinetische Kontrolle) mit Temperprozessen (thermodynamische Kontrolle) zu verbinden und eröffnet so ein breites Spektrum an präparativen Möglichkeiten.

Um eine Stabilisierung der sich bildenden A15-Phase durch ein Ausweichen zu Nb-reicheren Zusammensetzungen oder Gitterfehlern und der damit verbundenen unerwünschten Aufweitung des Gitters zu vermeiden, sollte in dieser Arbeit für Nb_3Si-Filme erstmals die Epitaxie experimentell erprobt werden. Als Substrat ist ein A15-Ti_3Au mit a_o = 5,09 Å, also mit der gewünschten idealen Gitterkonstanten für stöchiometrisches, geordnetes Nb_3Si (a_o zwischen 5,08 und 5,11 Å) vorgesehen. Der vorgegebene Untergrund soll das Wachstum von A15-Nb_3Si mit kleiner Gitterkonstanten im Gegensatz zu den bis jetzt aus der Literatur bekannten stark aufgeweiteten Nb_3Si-A15-Gittern (5,16 - 5,23 Å) begünstigen. Die erzielten Ergebnisse wurden in den Abschnitten 11, 12 und 13 beschrieben und unter Abschnitt 14 zusammengefaßt.

9. Die Versuchsapparatur

9.1. Definition und Wirkungsweise der Kathodenzerstäubung (Sputtering)

Die Kathodenzerstäubung wurde 1852 von Grove (143) und 1858 von Plücker (144) unabhängig voneinander bei der Untersuchung elektrischer Entladungsvorgänge in Gasen entdeckt. Sie beobachteten, daß die Wände ihrer Glimmentladungsröhren in der Kathodenregion mit metallischen Niederschlägen bedeckt wurden. Heute wissen wir, daß die Kathode einer Glimmentladungsröhre durch die Bombardierung mit Ionen, die bei der Entladung entstehen, erodiert und das abgetragene Oberflächenmaterial auf der Röhrenwand niedergeschlagen wird. Den Ausstoß von Atomen aus der Oberfläche eines Materials durch Bombardierung mit energiereichen Teilchen

nennen wir "Zerstäubung" (engl. "Sputtering"). Wird der Beschuß mit positiven Ionen durchgeführt, so ist von Kathodenzerstäubung die Rede.

Zur praktischen Anwendung und technischen Nutzung gelangte das Phänomen der Kathodenzerstäubung erst mit der Entfaltung der Elektronik und speziell der Dünnfilmtechnologie. Durch eine Entwicklung, die mit Namen wie Wehner (145), Holland (146), Maissel (147), Davidse (148) u.a. eng verbunden ist, wurde das Sputteringverfahren zu einem heute gebräuchlichen Verfahren für die Herstellung dünner Filme. Einige bekannte Anwendungen seien hier tabellarisch genannt:

- Widerstandsschichten für die Mikroelektronik (TaN, Ni-Cr)
- Kontaktierungsschichten für Halbleiter (Mo-Au, Pt-Ti-Pt-Au)
- Passivierungs- und Isolationsschichten (SiO_2, Al_2O_3, Ta_2O_3)
- Isolationsschichten für überkreuzte metallische Leiter sowie für Dünnschichtkondensatoren
- Schutzschichten für hohe mechanische und chemische Beanspruchung
- Supraleitende Schichten.

Entsprechend umfangreich ist die Literatur: Eine gute, aber etwas ältere Zusammenfassung findet sich bei Maissel und Glang (149), von später erschienenen Übersichtsartikeln kann hier nur eine Auswahl angegeben werden (150 - 153).

Der Mechanismus des Zerstäubungsvorganges war lange Zeit strittig. Zunächst wurde angenommen, daß die Emission von Kathoden- (Target-) Material eine Folge von lokalen Punktverdampfungen ist, die dadurch entstehen können, daß die Ionen durch Abbremsung im Target einen "heißen" Kanal erzeugen (Verdampfungstheorie) (154).

Dieser Mechanismus mußte der Impulsübertragungstheorie (155) weichen, wobei stoßmechanische Wechselwirkungen zwischen den Beschußteilchen und den Gitteratomen des Targets zugrunde liegen. Die Beschußteilchen geben dabei ihre Energie in einer Folge von Wechselwirkungen an Gitteratome ab. Die so aus ihren Gitterplätzen geworfenen

primär gestoßenen Atome setzen durch sich anschließende Stöße von Festkörperatomen untereinander weitere Atome frei, von denen ein bestimmter Anteil die Probenoberfläche verlassen kann. Die ausgesandten Teilchen sind also vorwiegend Folgeprodukte der im Festkörper entstehenden Stoßkaskaden, was sich an Einkristallen gut beobachten läßt (156).

9.2. Techniken der Kathodenzerstäubung in Hinblick auf das verwendete System

Entsprechend den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten und den geforderten unterschiedlichen apparativen Eigenschaften sind eine Vielzahl Zerstäubereinrichtungen entwickelt worden. Hier können nur die wichtigsten Systeme, die zum Verständnis der in dieser Arbeit verwendeten Anlage beitragen, vorgestellt werden. Die Einteilung geschieht zweckmäßig nach der Anordnung der Elektroden.

9.2.1. Gleichspannungsdiodensysteme

Das Gleichspannungsdiodensystem (oder DC-System, DC = Direct Current) ist die einfachste Ausführung einer Kathodenzerstäubungsanlage (Abb. 27). Bei dieser Anordnung wird eine Glimmentladung als Ionenquelle benutzt. Diese tritt ein, wenn ein elektrisches Feld von einigen 100 bis 1000 V zwischen Anode und Kathode angelegt wird, die in einem mit Edelgas (z.B. Ar) bei einem Druck von $2{,}7 \times 10^{-2}$ - $1{,}1 \times 10^{-1}$ mbar (20 - 80 mTorr) gefüllten Raum einander gegenüberliegend angeordnet sind. In diesem Raum befinden sich Ionen und Elektronen. Die Elektronen werden durch das Feld gegen die Anode beschleunigt und erzeugen auf ihrem Weg weitere Ionen durch Stoßionisation. Die Ionen werden gegen die Kathode beschleunigt und lösen dort Sekundärelektronen aus, die wiederum durch Stoßionisation im Gasraum so viele neue Ionen erzeugen, daß der Ionenverlust an der Kathode ausgeglichen wird, d.h. die Entladung selbständig brennt und von äußeren ionisierenden Ursachen unabhängig ist. Beim Aufprall der positiven Gasionen auf der Kathode

werden aus dieser außer den Sekundärelektronen neutrale Atome des Kathodenmaterials herausgeschlagen, die dann auf dem Substrat den Film bilden. Mit einer solchen DC-Zerstäubereinrichtung können nur elektrisch leitende Materialien zerstäubt werden.

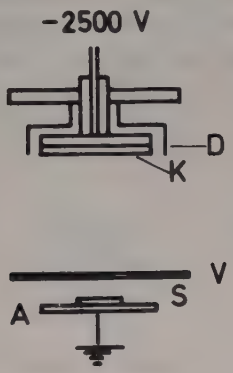


Abb. 27: Schematischer Aufbau einer DC-Diodensputteranlage (A = Anode, S = Substrat, V = Verschluß, K = Kathode, D = Abschirmung, die ein Zerstäuben der Rückseite der Kathode verhindern soll).

9.2.2. Hochfrequenzdiodensysteme

Universell anwendbar, d.h. auch zum Zerstäuben von Isolatoren geeignet, sind die Hochfrequenzsysteme (RF-Systeme, RF = Radio Frequency) (Abb. 28). Die Entwicklung dieser RF-Systeme wurde wesentlich durch Davidse und Maissel (157), Davidse (148) und Kloss und Herte (158) beeinflußt. Die Elektroden befinden sich beim RF-System in ähnlicher Anordnung wie bei den DC-Anlagen. Der Arbeitsdruck liegt bei einigen mbar (~ mTorr). An der Kathode wird kapazitiv eine Hochfrequenz von einigen MHz angelegt. Wenn die positive Halbwelle an dieser Elektrode liegt, gelangen aufgrund der höheren Beweglichkeit viel mehr Elektronen an diese als Ionen bei der negativen Halbwelle. Anders als bei der geerdeten Anode, bei der die Ladungen

abfließen können, laden Elektronen die Kathode negativ auf, bis ein Gleichgewicht zwischen Ionen- und Elektronenstrom entsteht. Die Folge davon ist, daß die Kathode zerstäubt wird. Der Aufbau der Gleichspannung wird auch als "self-biasing" bezeichnet. Zur Zerstäubung eines Isolators braucht man nicht einmal einen Kondensator, da die Isolatorkathode selbst als Kondensatordielektrikum wirkt. Die Oberfläche des Isolators lädt sich durch die schnelleren Elektronen negativ auf, wodurch der Hochfrequenz eine Gleichspannung überlagert wird, unter deren Einfluß die Kathode zerstäubt.

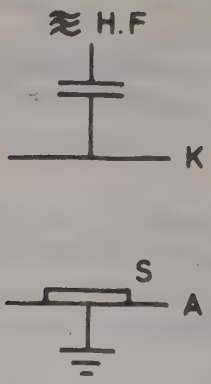


Abb. 28: Schematischer Aufbau einer Hochfrequenzzerstäuberanlage in Diodenschaltung. In der Zuleitung zur Kathode liegt ein Kondensator. (K = Kathode, S = Substrat, A = Anode).

9.2.3. Triodensysteme

Bei einer Diodenanlage kann der Anteil des ionisierten Edelgases durch die Verwendung thermisch ausgelöster Elektronen erhöht werden. Dieses Verfahren wird Triodensputtering genannt (159)(160) (Abb. 29). Man verdampft Elektronen aus einer Wolframkathode, beschleunigt diese gegen eine Hilfsanode und saugt die gebildeten Ionen quer

dazu zur Hauptkathode ab. Diese Anordnung wird meist in Kombination mit einem Magnetfeld angewandt. Der Vorteil dieses Systems ist, daß bei niedrigen Gasdrücken bis $1{,}3 \times 10^{-5}$ mbar (10^{-5} Torr) zerstäubt werden kann und somit Gasinklusionen weitgehend vermieden werden.

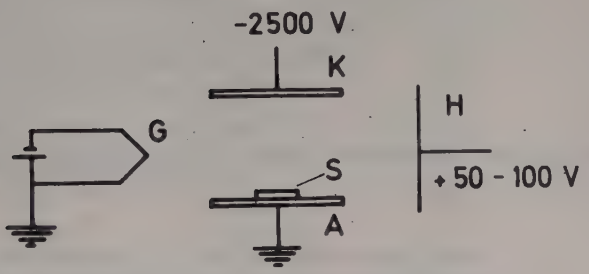


Abb. 29: Schematischer Aufbau einer Triodensputteranlage (G = Glühkathode, K = Hauptkathode, S = Substrat, A = Anode, H = Hilfsanode).

9.2.4. Induktive Plasmaerzeugung

Auf induktivem Wege läßt sich anders als bei den bisher beschriebenen Systemen durch eine hochfrequenzführende Spule ein sehr dichtes, elektrodenloses Ringentladungsplasma erzeugen. Hier dient die Hochfrequenz nur zur Erzeugung des Plasmas, die Beschleunigung der Ionen wird durch eine zusätzliche Hilfsspannung ermöglicht. Über dieses Verfahren mit einer externen HF-Spule berichtete erstmals Gawehn (Abb. 30) (161). Mit Xenon als Füllgas liegt der günstigste Druckbereich zwischen $2{,}7 \times 10^{-3}$ und $5{,}3 \times 10^{-2}$ mbar (2×10^{-3} und 4×10^{-2} Torr) bei einer Erregerfrequenz von 3,5 MHz. Die Kathodenspannung beträgt 500 V. Durch das "dichte" Plasma stellt die Ringentladung auch bei niedrigen Drücken eine ideale Ionenquelle für die Kathodenzerstäubung dar. Weiterentwickelt wurde dieses System durch Kausche (162).

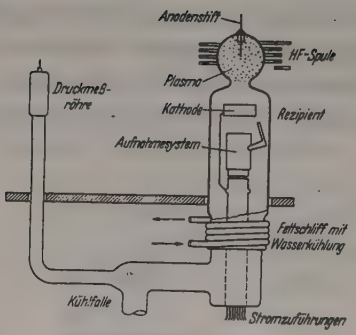


Abb. 30: Kathodenzerstäubung mit extern erzeugtem Ringentladungsplasma (161).

Ein Sputtersystem mit innen liegender HF-Spule wurde von Kloss und Herte beschrieben (Abb. 31) (158). Bei diesem System liegt die HF-Spule innen im Reaktionsraum zwischen Target und Substrat. An das Target kann entsprechend dem zu zerstäubenden Material Gleichspannung (wie in Abb. 31) oder hochfrequente Wechselspannung angelegt werden. Bei einer Leistung von etwa 1,2 kW bei 13,56 MHz erzeugt die Spule ein HF-Feld, welches das Plasma bis zu Drücken von $2{,}7 \times 10^{-4}$ mbar (2×10^{-4} Torr) stabilisiert. Als Beschleunigungsspannung werden 3000 V angelegt, der Elektrodenabstand beträgt 9 - 11 cm.

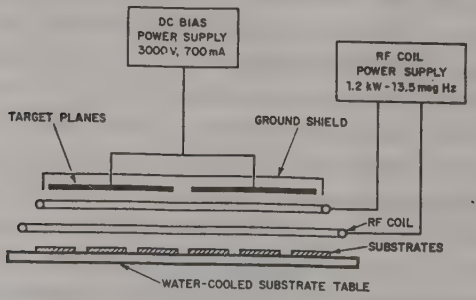


Abb. 31: Kathodenzerstäubung mit intern erzeugtem Ringentladungsplasma im Gleichspannungsbetrieb (158).

Die HF-Spule muß mit Keramikperlen abgeschirmt werden, um Eigenzerstäubung zu verhindern: Die im Plasma schwingenden Ionen werden nach außen gedrückt und treffen dabei auf die Spule. Das entspricht genau der Zerstäubung des Targets: die Spulenoberfläche wird abgetragen. Diesen (unerwünschten) Effekt machen sich Beucherie et al. (163) in ihrem System zunutze. Bei ihnen ist die HF-Spule zugleich das Target und wird während des Versuches teilweise zerstäubt. Der Vorteil liegt in außerordentlich großen Zerstäubungsraten (5000 Å / min, d.h. etwa 100fache Ausbeute im Vergleich zum DC-Verfahren) bei geringen Drücken ($1{,}3 \times 10^{-3}$ - $1{,}3 \times 10^{-4}$ mbar bzw. 10^{-3} - 10^{-4} Torr). Der Nachteil ist, daß die Spule aus einem elektrischen Leiter geformt sein muß und deshalb nur Metalle oder Legierungen zerstäubt werden können.

9.3. Beschreibung der verwendeten Apparatur

Die in dieser Arbeit verwendete Apparatur ist eine Weiterentwicklung der von Wachter (164) konzipierten Sputteranlage (Abb. 32 - 34). Ein elektrodenloses Ringentladungsplasma wird durch eine Hochfrequenz führende Cu-Spule induktiv erzeugt und durch einen Quarzglaszylinder auf den Spulenraum konzentriert. Die HF-Spule ist zugleich die Anode und befindet sich auf Nullpotential. Aus dem Plasma, das als Ionenquelle dient, werden durch die trichterförmige Öffnung des Quarzglaszylinders Edelgasionen abgesaugt und zur Kathode, an die ein Potential von ca. 850 - 1500 V angelegt werden kann, beschleunigt. Die Kathode wird zerstäubt, ein Teil des abgestäubten Materials wird am Substrat aufgefangen. Im folgenden werden die einzelnen Funktionen der Sputteranlage genauer beschrieben.

9.3.1. Vakuumsystem

Der Reaktionsraum mit den notwendigen Einbauteilen befindet sich in einem geerdeten, ca. 32 l fassenden, zylindrischen Edelstahlrezipienten. Dieser Rezipient ist

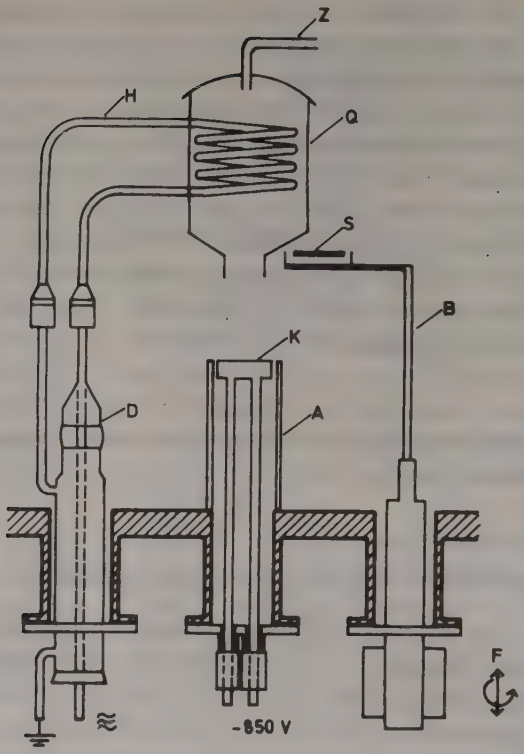


Abb. 32: Schematischer Aufbau der verwendeten Sputteranlage (H = wassergekühlte HF-Spule, K = wassergekühlter Kathodentisch, S = heizbares Substrat, Q = Quarzglaszylinder, A = Abschirmung, Z = Edelgaszuführung, B = Blende, F = Drehschiebedurchführung, D = koaxiale, wassergekühlte HF-Durchführung).

ultrahochvakuumdicht mit einem wassergekühlten Viton-O-Ring gegenüber der Edelstahlgrundplatte abgedichtet. An der Grundplatte sind acht Flansche angeschweißt, an die mit Kupferdichtungen ultrahochvakuumdicht neben dem Pumpsystem die notwendigen Zusatzeinrichtungen angebracht sind (Abb. 35). Als Hochvakuumpumpe dient - schäbig doch billig - eine, durch zwei Labyrinth-Kugelkühlfallen vom Sputterraum getrennte, zweistufige Hg-Diffusionspumpe (Abb. 36).

Abb. 33: Gesamtansicht der Sputteranlage. Von links nach rechts: Hochfrequenzgenerator, Sputterteil mit Stahlrezipient und Einbauteilen, Hochspannungsversorgung. Vorne das Mikropyrometer zur Temperaturmessung.

Abb. 34: Die Einbauteile des Sputterteils. Links: Substrathalterung mit Stromzuführung; in der Mitte: Quarzglaszylinder mit innen liegender HF-Spule, darunter: Kathodentisch mit Abschirmung aus Quarzglasrohr; rechts: Edelgaszuführung, dahinter Zuführung für das Thermoelement.

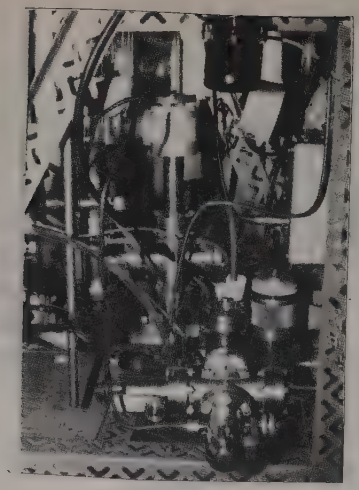


Abb. 35: Die an der Grundplatte angeflanschten Einbauteile von unten gesehen. Vorne oben: die Mikrometerventile für die Edelgaszuführung, rechts hinten: der Pumpenanschluß.

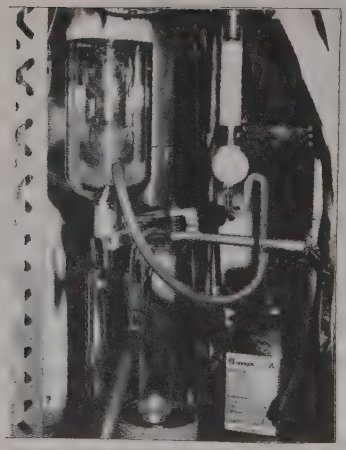


Abb. 36: Der Pumpenstand. Oben links: die Labyrinth-Kugelkühlfallen, darunter: die Hg-Diffusionspumpe. Der Schlauch vorne führt zur Drehschieberpumpe.

Das Vorvakuum wird durch eine Drehschieberpumpe erzeugt. Bei genügend langer Pumpzeit (insgesamt 12 Stunden an 2 Tagen und Ausheizen) kann ein Enddruck von $6{,}1 \times 10^{-7}$ mbar ($4{,}6 \times 10^{-7}$ Torr) erreicht werden. Der evakuierte Rezipient kann durch ein Ventil vom Pumpsystem abgetrennt werden und durch die Bestimmung der Leckrate auf Dichtigkeit geprüft werden. Bei einem Enddruck von $4{,}6 \times 10^{-7}$ Torr errechnet sich die Leckrate nach Yarwood (165) aus dem Druckanstieg ΔP im abgesperrten Volumen V nach der Zeit Δt:

$$Q = \frac{\Delta P \times V}{\Delta t} \qquad [\text{Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}]$$

mit $Q = 4{,}83 \times 10^{-7}$ [Torr · l · sec^{-1}] (= $6{,}45 \times 10^{-7}$ mbar · l · sec^{-1}). In der Hochvakuumtechnik werden Leckraten bis 10^{-6} [Torr · l · sec^{-1}] als Kriterium für sehr dichte Apparaturen verwendet. Das verwendete System genügt also den Anforderungen.

Der Druck im Hochvakuum wird, wenn kein Plasma erzeugt wird, da sonst Verfälschung der Messung, mit einem Ionisationsvakuummeter der Firma Varian nach dem Bayard-Alpert-Prinzip gemessen (Meßbereich 10^{-10} - 10^{-2} Torr; $1{,}3 \times 10^{-10}$ - $1{,}3 \times 10^{-2}$ mbar). Das Meßprinzip beruht auf der Abhängigkeit eines Ionenstromes vom entsprechenden Gasdruck. Die Meßröhre besteht aus drei Teilen: einem Wolfram-Filament, einem zylindrischen Gitterkäfig und einem Kollektordraht. Aus dem außen liegenden Filament werden Elektronen emittiert und in Richtung Gitter, das bei 130 V als Anode wirkt, beschleunigt. Die Elektronen treten durch das Gitter hindurch und treffen innerhalb des Gitterkäfigs auf die entsprechend dem Druck verbliebenen Gasmoleküle. Einige werden ionisiert und gegen den zentrosymmetrisch angeordneten Kollektordraht, der sich auf einem Potential von - 45 V befindet, beschleunigt und dort neutralisiert. Die Anzahl der Ionen, die pro Elektron erzeugt werden, ist proportional dem Gasdruck, und der positive Ionenstrom zum Kollektor kann so zur Druckanzeige benutzt werden.

Für die Druckanzeige im Feinvakuum während der Zerstäubung dienen zwei Wärmeleitungsvakuummeter nach dem Meßprinzip von Pirani; eines von der Firma Hastings (Meßbereich 10^{-4} - 10^{-2} Torr; 1,3 x 10^{-4} - 1,3 x 10^{-2} mbar) und das Thermotron TM 13/1 der Firma Leybold-Heraeus (Meßbereich 10^{-3} - 1 Torr; 1,3 x 10^{-3} - 1,3 mbar). Das Meßprinzip beruht auf der Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Gasen. In der Meßröhre ist der mit konstanter Energiezufuhr geheizte Meßdraht der Zweig einer Wheatstoneschen Brücke. Mit zunehmendem Druck nimmt die Temperatur des Meßdrahtes infolge der Wärmeableitung durch das Gas ab. Gleichzeitig verringert sich sein Widerstand und die Brücke wird mehr und mehr verstimmt. Der dadurch verursachte Ausschlag am Meßinstrument ist ein Maß für den Druck.

Die evakuierte Apparatur kann über ein Belüftungsventil mit Stickstoff belüftet werden. Der Druckausgleich bei 760 Torr wird über ein Bourdon-Feder-Vakuummeter angezeigt.

9.3.2. Edelgaszuführungen

Für den Sputtervorgang können in den evakuierten Rezipienten unabhängig voneinander die Edelgase Ar und Kr über zwei Präzisionsventile eingeleitet werden (Abb. 35). Die Edelgase entsprechen den besten kommerziell erhältlichen Reinheitsgraden: Ar N 57, d.h. 99,9997% Ar, und Kr N 47, d.h. 99,997% Kr, größter Fremdgasanteil ist jeweils Stickstoff. Die Gaszufuhr in das Vakuumsystem geschieht über ein Reduzierventil an der Edelgasvorratsflasche, eine Kupferrohrleitung und ein Präzisionsmikrometerventil der Firma Varian. Diese Ventile regeln den für den entsprechenden Versuch verlangten Gasstrom außerordentlich genau und reproduzierbar: Über eine Spindel wird ein optisch ebener Saphir hochvakuumdicht an eine ringförmige Kupferdichtung angepreßt. Durch Öffnen der Spindel wird der Saphir abgehoben, es können beliebig kleine Leckraten bis 1 x 10^{-9} Torr·l·sec^{-1} (1,3 x 10^{-9} mbar·l·sec^{-1}) eingestellt werden. In der Apparatur mischen sich die Gase im Kreuzflansch, der

die Ventile trägt und gelangen dann über ein Steigrohr aus Quarzglas von oben in den Plasmaraum (Abb. 34).

9.3.3. Hochfrequenzversorgung und HF-Einbauteile

Die Hochfrequenz wird durch einen Hochfrequenzgenerator erzeugt. Die maximale Ausgangsleistung beträgt bei dem verwendeten Typ 4 kW, die Arbeitsfrequenz 600 - 800 kHz. Von den beiden HF-Anschlüssen am Generator führen zwei Kupferbänder an die HF-Durchführung. Im Innern der Apparatur sind an beiden Enden der HF-Durchführung die Zuführungen der Cu-Spule mit Spezialfittings angeflanscht (Abb. 32). Die für den Betrieb geeignete Zahl von vier Spulenwindungen wurde empirisch ermittelt (Abschnitt 11.2.).

Der Druckbereich, bei dem das Plasma mit hellem bläulichen Licht brennt, liegt zwischen $1{,}5 \times 10^{-3}$ und 2×10^{-2} Torr ($2{,}0 \times 10^{-3}$ und $2{,}7 \times 10^{-2}$ mbar). Gezündet werden kann das Plasma nur im oberen Druckbereich, in der Regel bei 10^{-2} Torr ($1{,}3 \times 10^{-2}$ mbar) bei hoher HF-Leistung: Die im HF-Spulenraum beschleunigten Ladungsträger ionisieren bei der Kollision die Gasatome, die neu entstehenden geladenen Partikel setzen diesen Prozeß fort, es entsteht eine Kettenreaktion, das Plasma zündet. Ein großes Problem bei der induktiven Plasmaerzeugung ist das von Kloss und Herte (158) und Beucherie et al. (163) beschriebene Zerstäuben der HF-Spule. Die von der Spule abgestäubten Cu-Partikel würden Substrat und Target in unerwünschter Weise kontaminieren. Zwei Maßnahmen schaffen hier Abhilfe: Der Plasmaraum wird durch einen Quarzglaszylinder mit Deckel, der nur zum Target eine Öffnung freigibt, vom übrigen Raum und speziell vom Substrat abgetrennt. Der ganz überwiegende Teil der abgestäubten Spulenpartikel wird so auf der Innenseite des Quarzglaszylinders niedergeschlagen. Die Spule selbst wird mit 0,2 mm starkem Nb-Band doppelt umwickelt, so daß nur noch Nb zur Zerstäubung gelangt. Niedergeschlagenes Nb führt zu einer zusätzlichen Getterwirkung (Abschnitt 10.2.2.), sollte ein geringer Teil zum Substrat diffundieren, richtet es beim Sputtern von Nb und Si keinen Schaden an.

Die Entladung greift mit geringer Leistung auch auf die HF-Zuführungen und auf andere metallische Einbauteile über. Stahlrezipient und Grundplatte müssen deshalb geerdet sein. Im Reaktionsraum führen diese Entladungen an den metallischen Einbauteilen zu geringen Zerstäubungen, besonders bei höheren Arbeitsdrücken. Diese Einbauteile (HF-Durchführung, Kathodentisch, Stromdurchführungen, Thermoelement) müssen deshalb durch Duran- oder Quarzglasrohre abgeschirmt werden.

9.3.4. Kathodentisch und Target

Der Kathodentisch ist 70 mm unterhalb der Öffnung des Quarzglaszylinders angebracht (Abb. 32 und 34) und hat einen Durchmesser von 30 mm. Kathodentisch und Zuführungen sind aus Kupfer gefertigt und führen einen Wasserkühlkreislauf. Die beiden Zuführungen sind isoliert gegen Erde und dienen gleichzeitig als Hochspannungsdurchführung für die außen angeschlossene Hochspannung. Auf den Kathodentisch wird das Target, das zur Zerstäubung gelangt, aufgelegt.

In dieser Arbeit wurden aus den Elementen Nb und Si zusammengesetzte Targets in verschiedener Form verwendet. Am günstigsten erwies sich das Aufeinanderlegen zweier Scheiben, einer hochreinen Si-Einkristallscheibe (Ø = 32 mm, Stärke 0,28 mm) und darauf eine entsprechend kleinere Nb-Scheibe (z.B. Ø = 28 mm, Stärke 0,3 mm) (Abb. 37). Die Reinheit des eingesetzten Nb betrug mindestens 99,93% Nb. Unter Einbeziehung der Sputterraten der Elemente kann durch die Abmessung der Targetscheiben das gewünschte Flächenverhältnis für den entsprechenden Sputtervorgang eingestellt werden.

Für Epitaxieversuche kann auf dieses Nb-Si-Target unter Vakuum noch ein zusätzliches, größeres aus Ti und Au zusammengesetztes Target mittels einer Hebevorrichtung aufgelegt und wieder abgehoben werden (Abb. 37, 38). So kann eine für die Epitaxie schädliche Belegung der zunächst am Substrat aufgestäubten Ti_3Au-Wirtfläche mit adsorbier-

ten Fremdgasatomen weitgehend vermieden werden. Für eine Substratzusammensetzung von 75 At% Ti und 25 At% Au errechnet sich unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Sputterraten (Au zerstäubt 4 x besser als Ti) ein Ti/Au - Flächenverhältnis von 92,3% Ti und 7,7% Au. Dem entspricht eine Ti-Scheibe (Ø= 50 mm, Stärke 2 mm; Reinheit 99,7% Ti) und eine konzentrisch aufgelegte Au-Scheibe (Ø = 15 mm, Stärke 0,4 mm; Reinheit 99,9% Au).

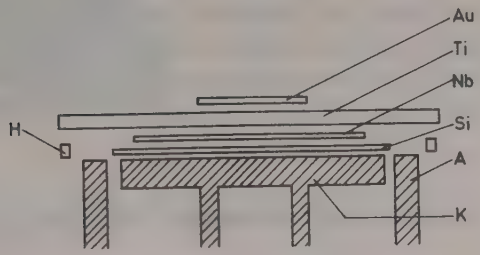


Abb. 37: Kathodentisch mit Targetscheiben aus Nb-Si und Ti-Au, vergrößert (K = Kathodentisch, A = Abschirmung aus Quarzglas, H = Hebevorrichtung, Si = Si-Scheibe, Nb = Nb-Scheibe, Ti = Ti-Scheibe, Au = Au-Scheibe).

Zu bemerken ist noch, daß die Zerstäubung des Halbleiters Si nie Schwierigkeiten bereitete. Der spezifische Widerstand von Si beträgt 10^{-1} Ωcm bei Zimmertemperatur (166). Zugute kommt der Zerstäubung von Si die trotz Targetkühlung erhöhte Temperatur von einigen hundert Grad, wodurch die Leitfähigkeit von Si verbessert wird.

9.3.5. Hochspannung

Die Sputterspannung liefert ein selbstgebauter Versorgungsteil. Störend machte sich zunächst die Plasma (= Hochfrequenz)-Kopplung zur Gleichspannungsquelle bemerkbar. Erst sehr groß dimensionierte Hochfrequenzdrosseln (Reihe von Induktivitäten und ableitende Kondensatoren) schufen Abhilfe. Der Arbeitsbereich liegt je nach Versuchsbedingungen zwischen - 850 und - 1500 V Gleichspannung und ist stufenlos regelbar. Bei höheren Spannungen

kommt es an den Durchführungen des Kathodentisches zu Überschlägen.

Die Leistungsentnahme ist gering (~10 mA im Arbeitsbereich). Die Abschnürung des Plasmas an der engen Öffnung des Quarzglaszylinders läßt nur eine relativ geringe Zahl von Ladungsträgern in den Reaktionsraum gelangen. Dies ist aber erwünscht, da die enge Öffnung eine Art Fokussierung bewirkt und den Aufbau des für die Zerstäubung notwendigen Potentialgefälles erleichtert. Versuche, die den Kathodentisch in die Nähe des Plasmas brachten, mißlangen. Es floß zwar ein großer Ionenstrom zum Target, aber die Spannung reichte zur Zerstäubung nicht aus. Das Target war mit dem Plasma praktisch kurzgeschlossen.

9.3.6. Substrat, Substratheizung und Schichtdicke

Das Substrat befindet sich neben dem Quarzglaszylinder etwas oberhalb der Öffnung (Abb. 32 und 38). Als Substrate eigneten sich recht gut normale, halbierte Quarzglasobjektträger (25 x 38 mm, 1 mm stark). Metallsubstrate (z.B. dünnes Nb-Blech) schieden wegen möglicher Legierungsbildung mit den aufgestäubten Filmen aus (Abschnitt 11.2.). Die Quarzglassubstrate hielten die aufgestäubten Filme genügend fest. Für Röntgenuntersuchungen ließ sich aber der Film trotzdem leicht abkratzen: Die Quarzglassubstrate waren zudem relativ preiswert, so daß auf die Erprobung anderer Substrate verzichtet werden konnte.

Das gründlich mit Aceton und Benzol gereinigte Substrat wird unter ein 0,1 mm starkes Nb-Blech, das als Widerstandsheizung dient, gehängt. Um einen guten Wärmeübergang zu gewährleisten, wird das Nb-Blech zwischen dem Quarzglassubstrat und einer oben aufgelegten Al_2O_3-Oxidkeramikplatte durch Tantaldrähte und kleine Quarzkeile zusammengepreßt (Abb. 39). Die Oxidkeramikplatte nimmt in einer an der Unterseite eingesägten Kerbe ein Thermoelement auf (Abschnitt 9.3.7.).

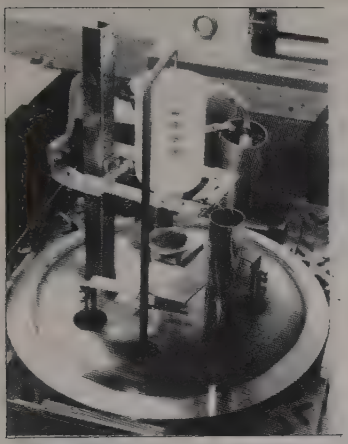


Abb. 38: Einbauteile des Sputterteils. Auf dem Kathodentisch das Ti-Au-Target. Daneben die heruntergezogene Blende. Rechts neben dem Quarzglaszylinder das Substrat.

Das Nb-Blech wird mit dem montierten Substrat an jeder Seite an die dafür vorgesehenen Halterungen eingeschraubt. Diese Ta-Halterungen sind mit den Stromdurchführungen über Cu-Drähte verbunden. Die gewünschte Leistung für Substrattemperaturen bis ca. 1000 °C wird über einen Regeltrafo stufenlos eingestellt. Der Strom wird dann für hohe Amperezahlen mit einem Untersetzertrafo auf einige Volt heruntergespannt.

Die Substratheizung als Ganzes ist isoliert an einer Schiebevorrichtung befestigt, mit der der Abstand zwischen Target und Substrat variiert werden kann (Abb. 38, der links sichtbare, senkrechte und senkrecht bewegliche U-Profilstab). Schwierigkeiten bereitete die genaue Plazierung des Substrates. Das Substrat sollte nicht zu weit seitlich vom Target verschoben angebracht sein, da dies die Ausbeute verringert. Wird das Substrat näher an die Öffnung des Plasmaraumes gerückt, kann das Plasma teilweise durch die Öffnung auf das Substrat übergreifen und stäubt dort den sich bildenden Film wieder ab, so daß

keine oder nur eine sehr geringe Ausbeute zu verzeichnen ist (Abschnitt 11.2.) Das geringe Wiederabstäuben von ca. 10% des sich bildenden Substrates ist in kommerziellen DC-Sputteranlagen erwünscht und wird durch eine geringe negative Vorspannung ("Bias") erzielt. Dieser Bias-Effekt führt zu einer höheren Reinheit des Substrates. Die günstigste Anordnung und Form des Substrates für eine möglichst große Ausbeute bei gleichzeitiger Ausnutzung des auch hier erwünschten Bias-Effektes wurde empirisch ermittelt.

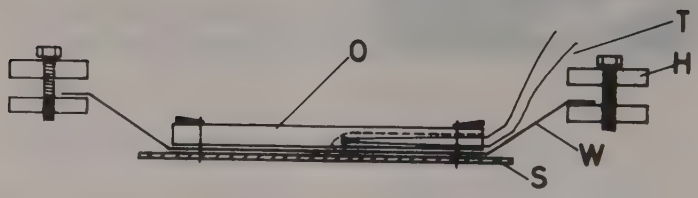


Abb. 39: Anordnung des Substrates, vergrößert (S = Substrat aus Quarzglas, W = Widerstandsheizung aus Nb-Blech, O = Oxidkeramikplatte, H = Halterungen aus Ta, T = Thermoelement).

Die Schichtdicke d am Substrat wurde gravimetrisch nach

$$d = \frac{100 \cdot W}{A \cdot \rho} \quad [Å]$$

bestimmt, wobei W = Gewicht in Microgramm, A = Fläche in cm^2, ρ = Dichte des Films in g/cm^3. Die Dichte eines Nb-Si-Films mit einer Nb/Si-Zusammensetzung im Bereich 3 : 1 wurde mit $\rho = 7{,}5\ g/cm^3$ angenommen (89) (als Vergleich: $\rho_{Nb} = 8{,}56\ g/cm^3$). Bei Sputterversuchen mit hoher Spannung (≥ 1500 V) und geringem Druck (3×10^{-3} Torr, 4×10^{-3} mbar) ergaben sich durchschnittliche Schichtdicken von 7000 Å bei Aufstäubraten von ~ 1 Å/sec, bei empfindlicheren Bedingungen (besonders bei einer niedrigen Hochspannung um 850 V) Schichtdicken von 2000 Å mit Aufstäubraten von $\sim 0{,}3$ Å/sec. Die angegebenen Schichtdicken

können nur größenordnungsmäßig verstanden werden, da das Substrat nur am beheizten Mittelteil homogen ist, die Rechnung aber über das ganze Substrat, eingeschlossen die kalten Randteile, mittelt.

9.3.7. Temperaturmessung des Substrates

Die Substrattemperatur kann auf zweierlei Weise gemessen werden: optisch und mit einem Pt/PtRh-Thermoelement. Am genauesten ist die optische Messung. Mit einem Mikropyrometer wird durch das Sichtfenster am Rezipienten die Temperatur des glühenden Substratheizbleches - also nicht die Substratoberfläche - oberhalb 800 °C auf ± 5 °C gemessen. Für Temperaturen < 800 °C muß die Temperatur aus einer Eichkurve extrapoliert werden. Es besteht in dem benötigten Temperaturintervall (bis ca. 900 °C) eine lineare Abhängigkeit zwischen der gemessenen Temperatur und der eingestellten Spannung am Regeltrafo. Das Sichtfenster am Rezipient ist durch eine innen in den Flansch eingelegte Glasscheibe, die nach jedem Versuch ausgewechselt wird, gegen Bestäubung geschützt. Nicht möglich ist es, direkt die Temperatur an der Filmoberfläche zu messen, da ein homogener Film erst nach längerer Sputterzeit entsteht, aber schon mit Beginn des Vorsputterns das Sichtfenster beschlagen wird, wodurch eine optische Messung verfälscht würde.

Es wird für die Filmoberfläche eine gegenüber dem Heizblech um ~ 100 °C ± 50 °C erniedrigte Temperatur angenommen. Diese Ungenauigkeit in der Temperaturmessung wird auch von anderen Arbeitsgruppen berichtet. Testardi et al. (52) geben einen Temperaturgradienten von -150 °C ± 50 °C an. Williams und Terry (167) geben sogar einen Temperaturgradienten zwischen Vorder- und Rückseite des Substrates von max. 250 °C an. Allerdings bezieht sich dieser Wert auf eine relativ "kältere" Verdampferanlage. Die Unsicherheit der optischen Temperaturmessung wird noch dadurch erhöht, daß während des Versuches die Apparatur durch das Plasma langsam aufgeheizt wird und das Substrat in der Nähe des

Quarzglaszylinders zusätzlich erwärmt wird. Die Problematik der Temperaturmessung wird dadurch relativiert, daß hauptsächlich systematische Fehler auftreten, da bei allen Versuchen die Fehlerquellen im wesentlichen gleich sind. So können die verschiedenen Temperaturen einer Serie, die auf optischer Messung beruhen, relativ genau auf $\pm$ 20 °C miteinander verglichen werden.

Mit noch größerem Fehler behaftet ist die Messung mit dem Pt/PtRh-Thermoelement. Die Hauptschwierigkeit liegt im Anbringen der Schweißstelle direkt auf dem Heizblech. Das Thermoelement wurde jeweils in den eingesägten, sich verengenden Kanal eingeschoben, der Meßpunkt dadurch etwa in der Mitte des Heizbleches angedrückt (Abschnitt 9.3.6.). Dies gelang aber nicht immer reproduzierbar, so daß die Temperaturmessung durch Thermoelement nur als Vergleichsmessung benutzt werden konnte.

10. Sputterparameter

10. 1. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten

Die optimale Steuerung eines Sputtervorganges hängt von einer Anzahl Variablen ab, deren Gesetzmäßigkeiten beherrscht sein müssen. In der Regel werden die Parameter so gewählt, daß zum einen eine möglichst hohe Sputterrate (abgestäubte Atome/am Target auftreffendes Ion) erzielt wird, was die Voraussetzung für eine gute Ausbeute am Substrat ist, und zum anderen die abgeschiedenen Filme rein und möglichst homogen sind. Die Sputterraten bewegen sich in der Größenordnung von 1 Atom/Ion. Einige Beispiele bei 600 eV Ar^+-Beschuß: Si: 0,5; Nb: 0,65; Ti: 0,2; Au: 1,1 Atome/Ion (149).

10.1.1. Art des Sputtergases

Zwischen den verwendeten Ionen für das Sputtergas und der Sputterrate gibt es bestimmte Gesetzmäßigkeiten. Am größten ist die Sputterrate bei Edelgasen, wobei die Sputterrate mit steigender Masse wächst. Am günstigsten wäre also Kr oder Xe. Verwendet wird aber meistens Ar, da Ar preiswert und in höchster Reinheit zu erhalten ist.

10. 1. 2. Druckabhängigkeit des Sputtervorganges

Die Druckverhältnisse im Zerstäubungsraum sind für die Reinheit der aufwachsenden Schicht von Bedeutung. Es finden Wechselwirkungen des Gases einmal mit der aufwachsenden Schicht am Substrat und zum anderen mit der Oberfläche des Targets statt.

Um Gaseinschlüsse am Substrat gering zu halten, muß bei möglichst niedrigem Druck gearbeitet werden. Ein geringer Gasdruck schafft gleichzeitig günstige Bedingungen für das Zerstäuben von sauberen Targets, d.h. Targets mit geringer Restgasbelegung. Fiedler (168) vergleicht die Anzahl der am Target einfallenden Ionen bei einer Stromdichte von 10 mA/cm^2 mit der Trefferzahl neutraler Gasatome. Bei einem Druck von $2{,}7 \times 10^{-4}$ mbar (2×10^{-4} Torr) treffen gleich viele Ionen und Gaspartikel am Target auf, bei $1{,}3 \times 10^{-2}$ mbar (10^{-2} Torr) kommen auf ein Ion hundert Gasatome und umgekehrt bei einem Druck von $6{,}5 \times 10^{-6}$ mbar (5×10^{-6} Torr) auf hundert Ionen nur noch ein Gasatom.

Bei zunehmendem Druck kommt es zu einer wachsenden Zahl von Kollisionen zwischen den Gaspartikel untereinander und zwischen Gaspartikeln und abgestäubten Atomen. Die mittlere freie Weglänge, die jedes Partikel zurücklegt, hängt direkt vom Druck ab (Abb. 40) (152). Bei abnehmender freier Weglänge und zunehmendem Druck überlagern sich dem eigentlichen Sputtervorgang Diffusionsverhältnisse. Durch Rückdiffusion kehrt ein Teil des bereits zerstäubten Materials zur Oberfläche des Targets zurück. Da aber gleichzeitig bei erhöhtem Druck die Ionenstromdichte zunimmt

(Abschnitt 10.1.4.), nimmt die Ausbeute am Substrat trotz einsetzender Rückdiffusion noch zu. Erst bei einem Druck $> 1{,}7 \times 10^{-1}$ mbar (> 130 mTorr) nimmt die Ausbeute wieder ab, die Hälfte des zerstäubten Materials kehrt dann bereits wieder zur Kathode zurück (149).

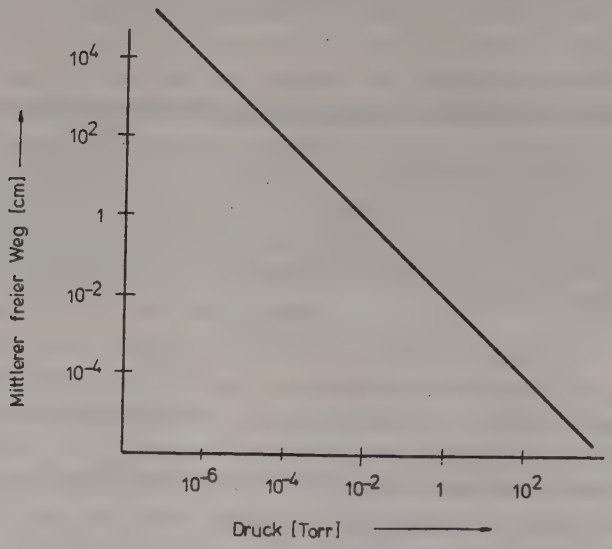


Abb. 40: Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge vom Druck (152).

10.1.3. Schwellenenergie, Ionenenergie und Austrittsenergie

Die Ionen, die auf dem Target auftreffen, müssen eine genügend hohe Energie, die sog. Schwellenenergie besitzen, damit eine Zerstäubung überhaupt eintreten kann. Diese Schwellenenergie liegt bei den meisten Metallen zwischen 10 und 30 eV und ist kaum abhängig vom verwendeten Sputtergas. Für Nb z.B. wurden folgende Werte gemessen: Bei Ne: 27 eV; bei Ar: 25 eV; bei Kr: 26 eV und bei Xe: 32 eV (149). Die Höhe der Schwellenenergie beträgt im allgemeinen ungefähr das Vierfache der Sublimationsenergie des Metalls.

Oberhalb der Schwellenenergie nimmt die Sputterausbeute zuerst exponentiell, dann linear zu und erreicht bei höheren Ionenenergien (20 - 40 keV) ein breites Maximum, um dann wieder leicht abzunehmen. In diesem Bereich dringen die auftreffenden Ionen bereits zu tief in das Kathodenmaterial ein (Abb. 41) (169). Die günstigsten Ionenenergien liegen je nach System zwischen 200 eV und mehreren keV.

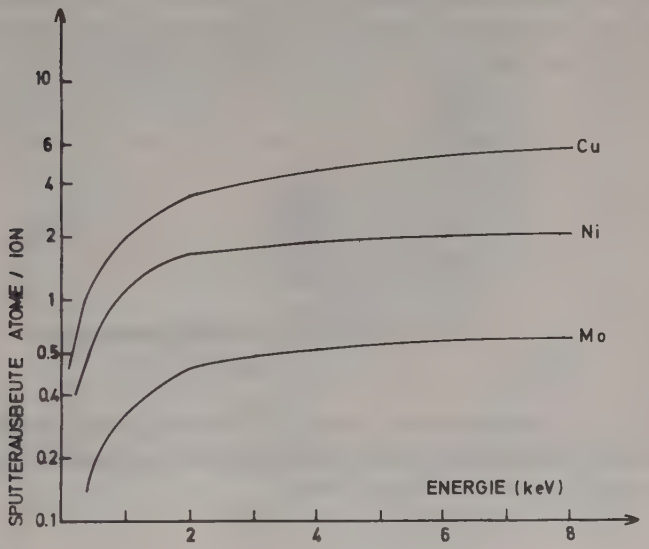


Abb. 41: Sputterausbeute von Kupfer, Nickel und Molybdän in Abhängigkeit von der Ionenenergie von Ni^+-Ionen. Einfallswinkel der Ionen 90^o. (169).

Erstaunlich, daß trotz hoher Einfallsenergien die emittierten Atome (~ 95% der emittierten Partikel sind neutrale Atome) eine relativ geringe Austrittsenergie besitzen: Bei 1200 eV Kr^+-Ionenbeschuß liegt die Emissionsenergie der meisten Elemente zwischen 10 und 25 eV (149). Daher erklärt sich die Notwendigkeit einer guten Targetkühlung. Diese Austrittsenergie liegt aber noch beträchtlich höher als bei einer Verdampfung. Bei der thermischen Verdampfung liegt die Energie des ausgestoßenen Teilchens im allgemeinen unter 1 eV (170). Durch die höheren Austrittsenergien, mit der die

zerstäubten Atome im Vergleich zu verdampften Atomen am Substrat auftreffen, lassen sich besondere Schichteigenschaften aufgestäubter Filme (z.B. die Festigkeit und Dichte der Filme) erklären. Wird die Energie der auftreffenden Ionen stark erhöht, so verändert sich trotzdem die Energie des Hauptanteils der emittierten Atome kaum, nur der Prozentsatz energiereicher Partikel nimmt zu (Abb. 42) (149).

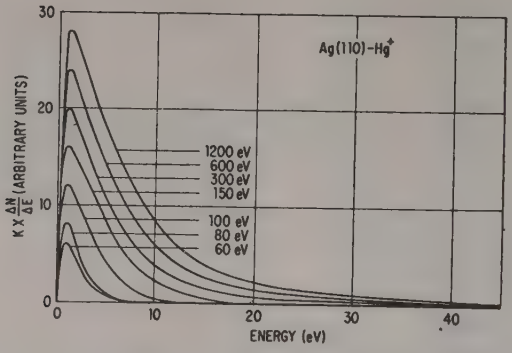


Abb. 42: Energieverteilung für zerstäubte Ag-Atome aus einer Ag(110)-Oberfläche bei verschiedenen Bombardierungsionenenergien von Hg^+-Ionen (149).

10.1.4. Ionenstromdichte

Für hohe Zerstäubungsgeschwindigkeiten muß die Bombardierungsionen-Stromdichte hoch sein, in der Größenordnung von 1 mA/cm^2. Dieser Ionenstrom wird einmal durch den Druck des Sputtergases (Abschnitt 10.1.2.), zum anderen durch die Stärke der Plasmaerregung beeinflußt (161)(148). Je höher die eingespeiste HF-Leistung, desto intensiver brennt das Plasma, d.h. der Ionisierungsgrad des Plasmas nimmt zu und damit auch der Ionenstrom zum Target. Bei angelegter Spannung treffen mehr Ionen pro Flächeneinheit am Target auf, die Zerstäubungsgeschwindigkeit nimmt zu. Um eine gute Ausbeute zu erhalten, sollte also mit möglichst hoher HF-Leistung gearbeitet werden.

10.1.5. Abhängigkeit der Zerstäubungsrate von der Ordnungszahl

Trägt man die Zerstäubungsraten verschiedener Elemente in Abhängigkeit von der Ordnungszahl auf, so erhält man gewisse Analogien zu den Perioden des Periodensystems, besonders in den Nebengruppen (Abb. 43) (171)(172). Dies hängt mit der analogen Abhängigkeit der reziproken Sublimationsenergien von der Ordnungszahl zusammen. Dennoch verhalten sich insgesamt die verschiedenen Elemente beim Zerstäuben im Hinblick auf die Zerstäubungsrate bei sonst gleichen Bedingungen ähnlich, die Zerstäubungsraten variieren nur zwischen ~ 0,2 und 2,5 Atome/Ion.

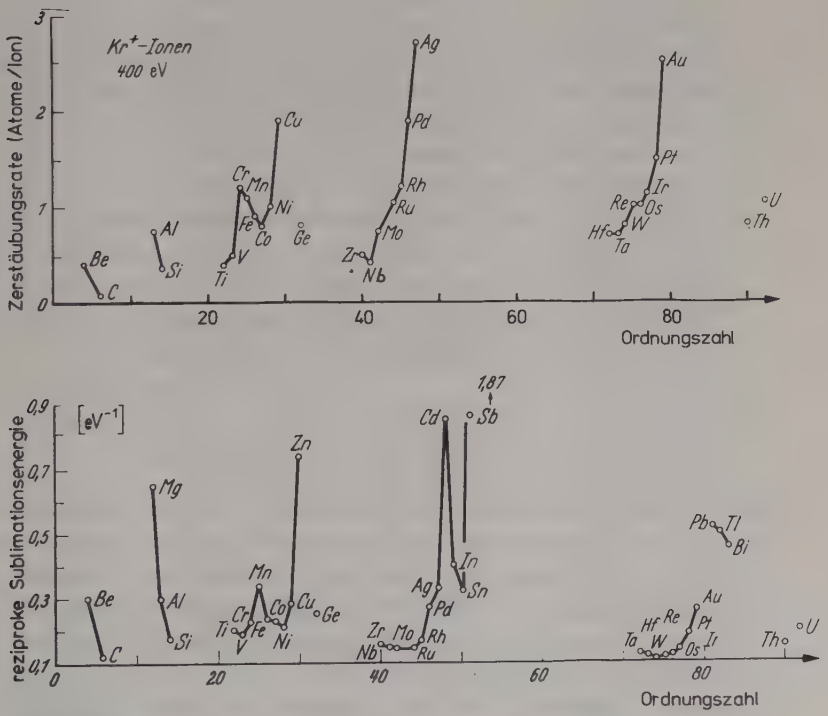


Abb. 43: Abhängigkeit der Zerstäubungsraten (bei 400 eV Kr^+-Ionenbeschuß) und reziproken Sublimationsenergien einzelner Elemente von der Ordnungszahl, nach (171)(172).

10.1.6. Winkelverteilung der abgetragenen Atome

Für eine günstige Anordnung von Substrat und Target in einer Sputterapparatur ist es wichtig, die Winkelverteilung des abgetragenen Materials zu kennen. Wehner und Rosenberg (173) beobachteten für senkrecht auf eine polykristalline Kathode auftreffende Hg^+-Ionen niedriger Energie (750 - 1000 eV) eine symmetrische Winkelverteilung der unter dem Winkel φ zur Flächennormalen zerstäubten Atome, welche sie als "Unterkosinus-Verteilung" bezeichneten, d.h. die Atome werden gegenüber einer Kosinus-Verteilung stärker nach den Seiten hin emittiert. Wird die Beschleunigungsenergie der auftreffenden Ionen erhöht (> 1500 eV), geht diese Verteilung mehr und mehr in eine reine Kosinus-Verteilung über. Eine rauhe Targetoberfläche bewirkt eine Verminderung der Sputterrate, da die optimale Bedingung des senkrechten Auftreffens der einfallenden Ionen nicht mehr gegeben ist.

Die für diese Arbeit gewählte Anordnung des Plasmas senkrecht oberhalb des Targets entspricht den optimalen Bedingungen. Das aus apparativen Gründen etwas zur Seite verschobene Substrat wird wegen der "Unterkosinus-Verteilung" der abgestäubten Partikel nur einen geringen Ausbeuteverlust zur Folge haben.

10.1.7. Substrat- und Targettemperatur

Zwischen der Abscheidungsrate (Å/min) am Substrat und der Substrattemperatur besteht ein enger Zusammenhang. Die Abscheidungsrate nimmt mit zunehmender Substrattemperatur aufgrund der verminderten Haftkoeffizienten der auftreffenden Partikel am Substrat deutlich ab (Abb. 44) (148). Am günstigsten wäre also ein kaltes Substrat. Es würde sich dann aber nur amorphes Material abscheiden. Durch eine geeignete Substrattemperatur muß die Oberflächenbeweglichkeit der am Substrat auftreffenden Partikel so erhöht werden, daß diese Partikel auf der Oberfläche wandern und sich so zur gewünschten Struktur ordnen können.

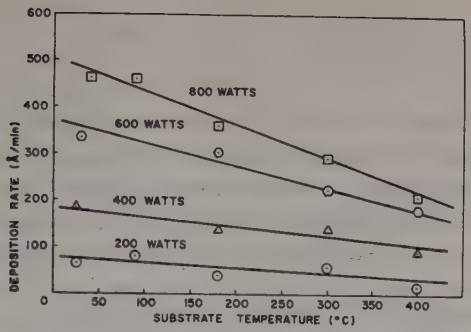


Abb. 44: Abscheidungsrate für Quarz in Abhängigkeit von der Substrattemperatur für verschiedene RF-Sputterleistungen (148).

Die Targettemperatur sollte möglichst niedrig liegen, damit sich dem Sputterprozeß nicht ein Verdampfungsprozeß überlagert. Bei der Zerstäubung von Halbleitern in DC-Anlagen ist allerdings eine gewisse Targettemperatur (einige hundert Grad) erwünscht, da hierdurch die Leitfähigkeit des Targetmaterials verbessert wird.

10.2. Besondere Sputterbedingungen zur Darstellung metastabiler, supraleitender Strukturen

10.2.1. Sputtern bei hohem Druck und geringer Sputterspannung

Bei normalem Sputterbetrieb ist neben der Filmreinheit die Aufwachsrate das wichtigste Kriterium für wirtschaftlichen Betrieb. Das wird durch eine möglichst hohe Spannung (>1000 V) und einen nicht zu hohen Druck ($9{,}3 \times 10^{-1}$ mbar; $\sim$ 70 mTorr) erreicht. Für die Darstellung metastabiler, supraleitender Strukturen mit hohem T_c, insbesondere auch zur Darstellung des derzeitigen Rekordhalters A15-Nb_3Ge haben sich diese Bedingungen als untauglich erwiesen. Zwei Arbeitsgruppen - Gavaler et al. (174) (175) und Testardi et al. (6)(52) - untersuchten die für diesen Zweck optimalen DC-Sputterbedingungen. Entwickelt

wurde ein spezieller Sputterprozeß bei niedriger Sputterspannung (einige 100 V) und hohem Druck (0,4 mbar; 0,3 Torr).

Testardi et al. (6) nehmen an, daß die bei normalen Bedingungen im Sputterraum vorhandenen zerstäubten energiereichen, neutralen Atome schädlich für das Wachstum metastabiler Filme sind. Ein Teil der zerstäubten Partikel besitzt eine Energie von 10 - 20 eV (Abschnitt 10.1.3.). Wenn diese Partikel auf das Substrat auftreffen, würde eine metastabile Struktur gestört oder sogar zerstört werden und die Sprungtemperatur stark absinken. Diese energiereichen Partikel können durch eine geringere Sputterspannung und einen höheren Gasdruck vermindert werden. Bei höherem Gasdruck nimmt die mittlere freie Weglänge der Atome ab, d.h. die Kollisionen nehmen zu. Über Stöße mit energieärmeren Teilchen können die energiereichen Atome ihre Energie abgeben, sie werden "thermalisiert".

Gavaler et al. (175) nehmen an, daß bei Anwesenheit von energiereichen Partikeln sich eine Nb-Ge-Phase mit hohem T_c gar nicht erst herausbilden kann. Ihrer Meinung nach bewirkt ein hoher Gasdruck eine bessere Durchmischung der zerstäubten Nb- und Ge-Atome als notwendige Voraussetzung zur Bildung einer stöchiometrischen, geordneten Struktur am Substrat. Der tatsächliche Mechanismus ist bis heute noch nicht bekannt, erstaunlich ist nur die Tatsache, daß die Entwicklung genau den entgegengesetzten Weg gegangen ist, wie man ihn von der Sputtertechnologie aus betrachtet, eigentlich erwartet hätte.

10.2.2. Getittersputtern

Die Schwierigkeit, supraleitende Filme durch Kathodenzerstäubung herzustellen, beruht u.a. darauf, daß sie oft aus chemisch äußerst reaktiven Elementen bestehen. Um zu befriedigenden Abscheidungen zu gelangen, müssen die reaktiven Restgase auf einen Druck unter 10^{-9} mbar ($\sim 10^{-9}$ Torr) gebracht werden. Andernfalls werden die Filme durch diese Restgase, wie H_2O, CO, O_2 und N_2 kontami-

niert.

Bei einem Druck von $1{,}3 \times 10^{-6}$ mbar (10^{-6} Torr) und einer Abscheidungsrate von 10 Å/sec treffen immer noch gleichviel Restgasatome und abgestäubte Atome auf dem Substrat auf. Unter diesen Bedingungen abgeschiedene Filme besitzen ganz andere Eigenschaften als das Ausgangsmaterial, die Sprungtemperatur nimmt durch interstitiell eingelagerten Sauerstoff oder Stickstoff stark ab.

Erst bei einem Restdruck in der Größenordnung von 10^{-12} mbar ($\sim 10^{-12}$ Torr) bleiben die Eigenschaften des massiven Materials vollständig erhalten. Aus diesen Tatsachen wurde gefolgert, daß ein erfolgreiches Aufstäuben von metastabilen, supraleitenden Filmen nur bei Eliminierung der reaktiven Restgase möglich ist (174)(175). Noch größere Anforderungen an die Güte des Vakuums ergeben sich bei Sputterprozessen mit hohem Druck und geringer Sputterspannung (Abschnitt 10.2.1.). Durch den hohen Druck gelangen mit dem Sputtergas zusätzliche Verunreinigungen in den Sputterraum, durch die geringe Sputterrate verringert sich der Gettereffekt und die Ausbeute. Das Verhältnis der am Substrat auftreffenden zerstäubten Partikel zu den übrigen auftreffenden Gaspartikeln wird ungünstiger.

Den Ausweg bietet ein Kathodensputtersystem, das Theurer und Hauser (176)(177) entwickelt haben. Durch ein spezielles Gettersystem werden reaktive Restgase in solch einem Ausmaß abgefangen, daß ohne spezielle und aufwendige Ultrahochvakuumsysteme der Restgasbestandteil in den Bereich von 10^{-10} mbar (10^{-10} Torr) heruntergedrückt wird. Kathode und Anode werden in einem Stahlzylinder mit Deckel und Bodenplatte eingefaßt (Abb. 45) (176). Während des Sputtervorgangs sind die einzigen Stellen, an denen Argon und reaktive Restgase in den Reaktionsraum eintreten können, die Zwischenräume, wo Kathoden, Heizelektroden und Blendenspindel in den Zylinder eintreten. Wenn reaktives Gas eintritt, wird es sofort durch abgestäubtes Kathodenmaterial gegettert und an den Wänden niedergeschlagen. Die Verunreinigungen an den Wandoberflächen werden durch genügend langes Vorsputtern bei abgedecktem Substrat gegettert.

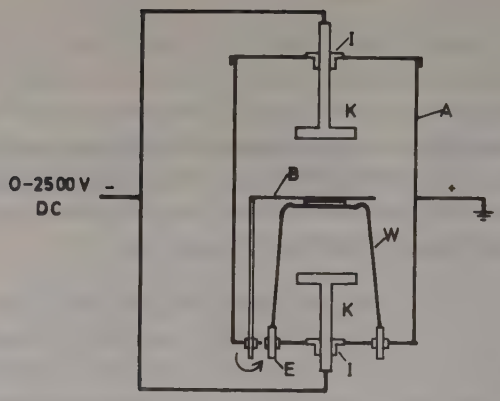


Abb. 45: Zweikathoden-Getter-Sputtering-Apparatur (K = Kathode, I = Quarzglasisolator, A = Anodenzylinder, W = Widerstandsheizung aus Tantalband, E = Kupferelektroden, B = Blende (176)).

Testardi et al. (6) wandten dieses System bei der Darstellung von A15-Nb_3Ge-Filmen an. Mit Restdrücken zwischen 10^{-6} und 10^{-7} mbar ($\sim 10^{-6}$ und 10^{-7} Torr) stellten sie ein Nb_3Ge mit einer Sprungtemperatur > 23 K dar. Die hier verlangten Reinheitskriterien für Filme mit hohen Sprungtemperaturen stehen durchaus nicht in Widerspruch zu den kürzlich in der Literatur geforderten "Verunreinigungen" zur Stabilisierung supraleitender Filme (Abschnitt 7.3.), da auch bei den hier beschriebenen Getterverfahren noch geringe Verunreinigungen in die Filme gelangen können. Erst wenn diese Restverunreinigungen (z.B. durch GeH_4) abgefangen werden, kommt es zu dem beschriebenen Absinken der Sprungtemperatur.

Für diese Arbeit wurde ein abgeändertes Gettersystem entwickelt. Kathode und Anode sind zwar nicht vom übrigen Raum durch Getterflächen getrennt, die Getterflächen beschränken sich hier hauptsächlich auf die Innenwände des Quarzglaszylinders, mit dem die HF-Spule umgeben ist. Die Getterwirkung ist aber um ein Vielfaches größer als in üblichen Gettersystemen. Das liegt an der gewaltigen Sput-

terrate, mit der die mit gut getterndem Nb belegte HF-Spule zerstäubt wird; Beucherie et al. (163) geben hierfür Sputterraten bis 5000 Å/min an. Testardi et al. (6) geben dagegen für ihre DC-Anlage nach Abb. 45 Sputterraten von ca. 20 Å/min an. Das Sputtergas wird durch ein Steigrohr in den Quarzglaszylinder geführt und dort von Verunreinigungen befreit, bevor es ionisiert zur Kathode beschleunigt wird. Verunreinigungen an der Innenwand des Rezipienten und an den Einbauteilen werden durch genügend langes Vorsputtern gegettert. Durch diese Getterwirkung konnten die Verunreinigungen so weit zurückgedrängt werden, daß selbst das reaktive Nb als hochreine Phase mit sehr scharfem T_c-Übergang am Substrat abgeschieden werden konnte (Abschnitt 12.3. und 12.4.).

10.2.3. Weitere Variationen der Sputterbedingungen

Cadieu und Chencinski (178 - 180) sowie Wu et al. (181)(182) untersuchten eingehender die Kollisionsprozesse, die die zerstäubten Atome zwischen Target und Substrat durchlaufen. Hoher Druck und großer Target-Substrat-Abstand vergrößern die Anzahl der Zusammenstöße und bewirken eine gute Thermalisation der energiereichen Partikel. Begünstigt wird dieser Prozeß zusätzlich, wenn die Atommasseneinheit(en) des Sputtergases den Atommasseneinheiten der zerstäubten Atome angepaßt ist (sind), wodurch die Impulsübertragung pro Stoß verbessert wird.

Cadieu und Chencinski wendeten diese Überlegung auf die Darstellung hochsupraleitender Nb_3Ge-Filme an. Normalerweise (Abschnitt 9.2.1.) ist hierfür bei einem Targetabstand von 2 - 3 cm ein Ar-Druck von $2{,}7 \times 10^{-1}$ mbar (200 mTorr) notwendig. Bei einem Target-Substrat-Abstand von 12 cm und einem Ar-Druck von nur $6{,}0 \times 10^{-2}$ mbar (45 mTorr) wurde von Cadieu und Chencinski (178) noch ein T_c von 21,7 K erreicht.

Wurde Kr (84 AME) als Sputtergas verwendet, das den Atommasseneinheiten von Nb (93 AME) und Ge (73 AME) besser angepaßt ist, konnte der Druck sogar bis auf

$2{,}7 \times 10^{-2}$ mbar (20 mTorr) gesenkt werden, um noch ein T_c = 21,7 K zu erreichen. Liegen die Atommasseneinheiten der zerstäubten Atome weiter auseinander wie z.B. bei Nb_3Al (Al = 27 AME), kann ein zusammengesetztes Sputtergas verwendet werden, z.B. Neon/Krypton oder Argon/Krypton. Für die Partialdrücke $2{,}7 \times 10^{-2}$ mbar (20 mTorr) Ar und $2{,}7 \times 10^{-2}$ mbar (20 mTorr) Kr wurde für Nb_3Al ein T_c von 13,9 K erreicht (179), dabei ist Ar (40 AME) mehr dem Al angepaßt und Kr (84 AME) mehr dem Nb.

Übertragen auf das Zerstäuben von Nb_3Si bietet sich für die vorliegende Arbeit ein zusammengesetztes Gas aus Ar und Kr an, da Si (28 AME) mit Al vergleichbar ist. Durch zusammengesetzte Sputtergase, die den zerstäubten Atomen angepaßt sind und durch einen großen Target-Substrat-Abstand kann ein niedrigerer Druck als der optimale, der aber aus apparativen Gründen nicht in jeder Anlage erreicht werden kann, gewählt werden, ohne daß ein Schaden für die metastabile, supraleitende Struktur entsteht.

10.3. Generelle Versuchsführung

Bei der Darstellung von Nb_3Si durch Kathodenzerstäubung müssen sowohl die allgemeinen apparativen Bedingungen, die durch die verwendete Sputteranlage vorgegeben sind, als auch die Besonderheiten, die durch das Aufstäuben von Filmen mit hohen Sprungtemperaturen bedingt sind, berücksichtigt werden. Im folgenden sind entsprechend der Versuchsabfolge die einzelnen notwendigen Schritte erläutert:

a. Vorbereitungen: Insgesamt muß bei der Arbeit am Hochvakuumteil auf äußerste Sauberkeit (Handschuhe) geachtet werden. Einbauteile und Rezipient müssen fettfrei sein, abgeplatzte Metallflitter, Staub usw. werden jeweils entfernt. Quarzglaszylinder und Deckel müssen nach jedem Versuch mit Flußsäure/Salpetersäurelösung von der aufgestäubten Nb-Schicht befreit werden, da diese Schicht abblättern kann und dann das Target verschmutzt. Zum Schluß wird der Rezipient auf die Grundplatte aufgesetzt.

b. Mit der Vorpumpe wird zunächst die gesamte Apparatur evakuiert ($\sim 10^{-1}$ Torr; 1,3 x 10^{-1} mbar). Vor dem Öffnen des Hauptventils müssen die Labyrinth-Kugelkühlfallen mit flüssigem Stickstoff gefüllt sein.

c. Mit der Hg-Diffusionspumpe wird weiter evakuiert (insgesamt ca. 6 h). Günstig ist, die Apparatur eine Nacht evakuiert stehen zu lassen, da dann die Gasbelegung von Rezipient und Einbauteilen weiter zurückgeht.

d. Nach 1 h Pumpzeit kann die Substratheizung eingeschaltet werden, dadurch erwärmt sich langsam die ganze Apparatur, das Entgasen der Oberflächen wird beschleunigt.

e. Durch optische Temperaturmessung wird die Substrattemperatur geeicht. Aufgetragen wird die am Regeltrafo eingestellte Spannung gegen die gemessene Temperatur.

f. Nach 2 - 3 h Pumpzeit 10 min Spülen mit Ar-Gas bei einem Druck von 10^{-2} Torr (1,3 x 10^{-2} mbar), die Hg-Diffusionspumpe bleibt eingeschaltet.

g. Danach wird für 10 Minuten das Plasma gezündet, die Hochspannung bleibt abgeschaltet. Die Apparatur heizt sich stark auf, besonders die Quarzglasteile werden entgast und mit Nb belegt, das Vakuum verbessert sich weiter.

h. Direkt vor Versuchsbeginn wird 5 Minuten mit Ar gespült.

i. Vorsputtern bei abgedecktem Substrat. Der HF-Generator wird mit fast voller Leistung gefahren. Dauer des Vorsputterns: 1 Stunde mit Nb-Si-Target, die gewünschte Sputterspannung wird langsam über einen Zeitraum von 15 Minuten hochgeregelt (auf 850 - 1500 V). Mit Einsetzen des Sputtervorgangs erhitzt sich das Target, Gaseinschlüsse werden frei, es kommt gelegentlich zu Funkenüberschlägen. Bei zu schnellem Hochregeln der Spannung können diese Funken so stark sein, daß das Target auf dem Kathodentisch verrutscht. Dann muß der Versuch abgebrochen werden. Bei Epitaxieversuchen wird je 30 Minuten mit Nb-Si- und Ti-Au-Target bei abgedecktem Substrat zerstäubt. 10 Minuten vor Ende der Vorsputterzeit werden die gewünschten Edelgas-

partialdrücke eingeregelt (z.B. 5 x 10^{-2} Torr (6,5 x 10^{-2} mbar) Ar und 5 x 10^{-2} Torr (6,5 x 10^{-2} mbar) Kr).

j. Nach einer Stunde Vorsputterzeit wird die Blende vom Substrat entfernt. Die Substrattemperatur blieb während der Vorsputterzeit auf dem für den Versuch gewünschten Wert. Der eigentliche Sputtervorgang beginnt. Ohne Epitaxie wird das Nb-Si-Target 2 oder 2 1/4 h zerstäubt. Bei Epitaxieversuchen wird zuerst das Ti-Au-Target zerstäubt. Nach 2 h wird unter Vakuum mit einer Hebevorrichtung das Target gewechselt. Während des Targetwechsels wird das Substrat mit der Blende abgedeckt und die Hochspannung abgeschaltet. Die Zerstäubung wird mit dem Nb-Si-Target für weitere 2 h fortgesetzt.

k. Nach Ablauf der Sputterzeit wird die Hochspannung abgeschaltet und die Edelgaszufuhr abgesperrt. Der Druck fällt ab, das Plasma bricht zusammen. Zum Schluß wird der Generator abgeschaltet.

l. Tempern: Unter Vakuum wird mit der gewünschten Substrattemperatur im Anschluß an die Zerstäubung mit der gewünschten Temperatur (ca. 50 - 100 °C oberhalb der Abscheidungstemperatur) getempert.

m. Nach 2 h Abschalten der Substratheizung, Schließen des Hauptventils, Abschalten der Diffusionspumpe und der Vorpumpe.

n. Belüften, wenn die Apparatur abgekühlt ist.

11. Beschreibung der Versuche (ohne Epitaxie)

Zwei hauptsächliche Probleme waren zu lösen, um zu einer besseren Kenntnis der Eigenschaften von A15-Nb_3Si-Filmen zu gelangen:

a. Die Entwicklung einer fortgeschrittenen Technik, die mit den heute für notwendig erachteten Standards bezüglich Reinheit, Reproduzierbarkeit usw. überhaupt die Voraussetzung für eine erfolgreiche Darstellung metastabiler Filme mit

hohem T_c ist.

b. Die Durchdringung der präparativen Schwierigkeiten, die sich aus der großen Metastabilität von A15-Nb_3Si im Rahmen des Systems Nb-Si ergeben.

Bei dieser Arbeit standen die apparativen Probleme zunächst im Vordergrund, um nach und nach mehr den präparativen Problemen zu weichen, wobei allerdings bis zum Schluß beide Seiten immer miteinander verknüpft blieben. Die folgende Darstellung folgt im wesentlichen der chronologischen Entwicklung, faßt aber zugunsten einer besseren Übersicht schrittweise erkannte Gesetzmäßigkeiten insgesamt zusammen. Die Numerierung der Versuche bezieht sich auf Tabelle 8 im Anhang 15.1..

11.1. Vorversuche zur Beherrschung der Sputtertechnik

Die von Wachter (164) entwickelte Sputteranlage bildete den apparativen Ausgangspunkt dieser Arbeit. Das System einer elektrodenlosen Ringentladung mit zusätzlicher Hilfsspannung erwies sich für die Darstellung von A15-Nb_3Si als brauchbar. Die ursprüngliche Ausstattung der Anlage war aber weder für die Darstellung von hochempfindlichen supraleitenden Filmen gedacht noch dazu geeignet.

Die Versuche 1 - 23 dienten dazu, die spezifische Wirkungsweise der wichtigsten Sputterparameter (Ar-Druck, Hochfrequenzleistung, Hochspannung, Substratheizung, Ausbeute) kennenzulernen und einige konstruktive Veränderungen (z.B. neue Abschirmungen) vorzunehmen. Der mit einem L-förmigen Vitonring abgedichtete Glasrezipient erbrachte große Leckraten bis $1{,}4 \times 10^{-5}$ Torr · l · sec ($1{,}9 \times 10^{-5}$ mbar · l · sec). Trotz dieser relativ undichten Apparatur gelang die Zerstäubung von Ta (Versuch 5) und Wolfram (Versuch 8). Die Zerstäubung des Halbleiters Bor (Versuch 9 - 21) mißlang wegen seines geringen spezifischen Widerstandes (bei Zimmertemperatur $1{,}8 \times 10^{6}$ Ωcm, Si dazu als Vergleich 10^{-1} Ωcm (166).

Als Problem wurde hier deutlich, daß bei geringen Zerstäubungsraten die freiliegende HF-Spule nicht genügend durch zerstäubtes und sich auf der Spule abscheidendes Targetmaterial geschützt wurde und selbst einer unerwünschten Zerstäubung ausgesetzt war, die Target und Substrat verunreinigte. Schrittweise konnte dieses Problem durch die Anordnung des Substrates neben der Spule (Versuch 22) und mit der Ummantelung der Spule zunächst versuchsweise mit Asbest und Keramikperlen, dann mit Nb-Band sowie durch das Einfassen von Spule und Spulenraum mit einem Quarzglaszylinder gelöst werden (ab Versuch 26).

11.2. Sputtern unter unreinen Bedingungen

Ab Versuch 24 wurde mit dem Zerstäuben von Nb-Si-Targets begonnen. Apparative Schwierigkeiten bestimmten zunächst weiter den Versuchsverlauf. Anfangs wurden dünne Metallbleche aus Ta (Versuch 24), Nb (Versuch 25 - 29) und Glas (Versuch 31 - 32) als Substrate eingesetzt. Die Metallsubstrate erwiesen sich als völlig ungeeignet. Vermutlich durch Legierungsbildung mit dem Substrat wurde die Herausbildung eines deutlich vom Untergrund unterscheidbaren, ablösbaren Filmes verhindert. Erst mit den Glassubstraten konnten überhaupt einigermaßen homogene metallische Filme erzeugt werden. Die Glassubstrate eigneten sich aber nur für niedrige Substrattemperaturen, ab Versuch 33 wurde dieses Problem mit den seitdem verwendeten Quarzglassubstraten gelöst.

Die schließlich gefundene, unter Abschnitt 9.3.6. beschriebene Substratanordnung war das Ergebnis einer Reihe weiterer Versuche (Versuche 40 - 50): Ein guter Kontakt zwischen Substrat und Heizblech war die Bedingung für reproduzierbare und homogene Temperaturverhältnisse am Substrat (das Heizblech darf sich z.B. nicht als Folge seiner Ausdehnung bei höheren Substrattemperaturen über dem Quarzsubstrat aufwölben). Das erneute Zerstäuben der aufwachsenden Filme durch ein Übergreifen des Plasmas auf das Substrat mußte verhindert werden. (Hierfür wurde zeitweilig eine geringe Biasspannung von + 25 V, die die positiven Ar-Ionen

aus dem Plasma zurückdrängte, verwendet).

Zur Prüfung der optimalen HF-Leistung wurde die normalerweise verwendete 4-Windungen-Spule gegen andere Spulenanordnungen ausgewechselt. Der Einbau einer 2- und 3-Windungen-Spule bewährte sich nicht, da wegen mangelnder Anpassung das Plasma nicht mehr auf den Spulenraum beschränkt blieb, sondern in Form einer Leuchthaut sämtliche metallischen Einbauteile mit Entladungen überzog. Bei 5 und 6 Windungen verringerte sich jeweils die Leistungsentnahme aus dem HF-Generator.

Das Hauptproblem blieb weiterhin die undichte Apparatur. Verschiedene Versuche, die Glasglocke gegenüber der Grundplatte mit Siliconfett zu dichten, blieben ohne Erfolg. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten die große Reaktivität von Nb gegenüber dem hohen Restgasanteil, eine eindeutige Linienzuordnung war nicht möglich, es bildeten sich vermutlich verschiedene Nb_xO- und Nb_xN-Phasen (z.B. Versuch 28, 35 und 37). Abhilfe schaffte erst ein neuer Stahlrezipient, der nach der Beseitigung eines von der Firma Ultek "mitgelieferten" Lecks (eine Kupferdichtung war falsch eingesetzt), den notwendigen hochvakuumdichten Reaktionsraum schuf.

Mit Versuch 59 konnte erstmals bei einem Nb-Target am Substrat ein fast reiner Nb-Film ($\sim$ 95% Nb) gebildet werden. Zwei schwache Röntgenlinien, die nicht zugeordnet werden konnten, deuten noch auf geringe Restverunreinigungen hin. Versuch 60 brachte die erste definierte Nb-Si-Phase. Bei einer Targetzusammensetzung von 61,6% Nb und 38,4% Si bildete sich das tetragonale α-Nb_5Si_3.

11.3. Sputtern unter reinen Bedingungen

Bei der Suche nach A15-Nb_3Si im System Nb-Si galt es, zunächst zwei hauptsächliche Parameter in ihren Gesetzmäßigkeiten zu erfassen: die Targetzusammensetzung Nb/Si und die Substrattemperatur.

Für die Targetzusammensetzung waren neben der Zusammensetzung 75% Nb / 25% Si die angrenzenden Bereiche von Interesse. Für die zu wählende Substrattemperatur boten zunächst die Literaturdaten für das ebenfalls metastabile Nb_3Ge einen gewissen Anhaltspunkt: Testardi (6) gab 650 - 750 °C und Gavaler (175) 700 - 950 °C als Substrattemperatur für Abscheidungen von supraleitendem A15-Nb_3Ge an. Für A15-Nb_3Si wurden Substrattemperaturen zwischen 530 und 900 °C (in einem Falle sogar 1100 °C) angegeben (Tab. 6 in Abschnitt 6.1.).

In dieser Arbeit wurde die Targetzusammensetzung zwischen 60 und 90% Nb, bei einem Schwergewicht auf 75% bzw. 80% Nb und der Temperaturbereich zwischen 500 und 1000 °C mit einem Schwergewicht auf 600 - 800 °C untersucht. Die einzelnen Versuchsergebnisse (gefundene Phasen) sind in einem Temperatur-Targetzusammensetzungs-Diagramm (Abb. 46 in Abschnitt 11.3.1.) zusammengefaßt.

11.3.1. Existenzbereich von α-Nb_5Si_3 und bcc-Nb

Ab Versuch 60 konnten entsprechend der gewählten Targetzusammensetzung am Substrat reproduzierbare Nb-Si-Phasen gefunden werden. Entsprechend dem Nb-Si-Phasendiagramm (Abb. 19 in Abschnitt 5.1.) sollten für eine Targetzusammensetzung $\geqslant$ 60% Nb am ehesten die thermodynamisch stabilen Phasen a. feste Lösung von Si in bcc-Nb und b. α-Nb_5Si_3 zu erwarten sein. Diese Vermutung wurde bestätigt. Hier soll zunächst der Bereich für eine Targetzusammensetzung zwischen 60 und 70% Nb (entsprechend 40 - 30% Si) sowie zwischen 80 und 90% Nb (entsprechend 20 - 10% Si) untersucht werden. In dem dazwischen liegenden Feld zwischen 70 und 80% Nb traten, wie sich später herausstellte, die beiden Phasen (Ti_3P)-Nb_3Si und A15-Nb_3Si auf. Dieser Bereich wird unter Abschnitt 11.3.2. beschrieben.

Bei den Nb-ärmeren Targets (60 - 70% Nb-Anteil) werden im gesamten Teperaturintervall zwischen 600 und 1000 °C die beiden Phasen bcc-Nb feste Lösung und α-Nb_5Si_3 gefunden. Als Beispiel für die Pulverdaten dient Versuch 61 (Tab. 12

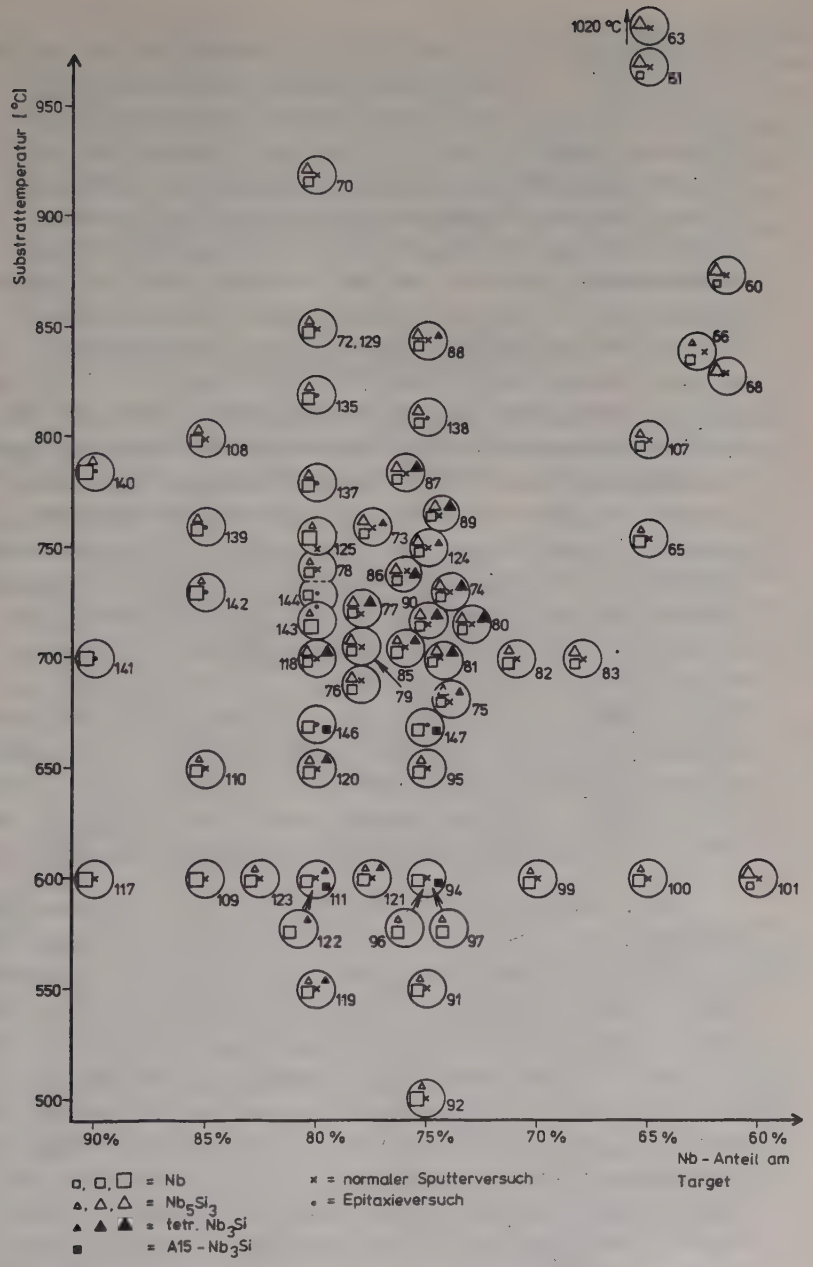


Abb. 46: Identifizierte Phasen in Abhängigkeit von Substrattemperatur und Targetzusammensetzung. Die Größe der Symbole charakterisiert den %-Anteil der Phasen am Substrat.

in Abschnitt 15.2.). Bei höheren Temperaturen werden die Linien der Debye-Scherrer-Aufnahmen zunehmend schärfer, was auf eine größere Kristallinität hindeutet. Eine Auflösung zu punktförmigen Reflexringen konnte aber niemals beobachtet werden. Das Auftreten der α-Nb_5Si_3-Phase in diesem Zusammensetzungsbereich entspricht der nominellen Zusammensetzung von Nb_5Si_3 (62,5 At% Nb, 37,5 At% Si). Überraschend ist aber, daß bei tieferen Substrattemperaturen (600 °C) bei etwas Nb-reicherer Targetzusammensetzung (65 und 70% Nb) fast nur noch bcc-Nb gefunden wurde (Versuch 99 und 100 im Vergleich zu Versuch 101, Abb. 46; Tab. 8, Anhang 15.1.). Der gleiche Effekt ist noch bei 700 °C zu bemerken, in Versuch 82 mit 71% Nb wurde gegenüber Versuch 83 mit 68% Nb weniger α-Nb_5Si_3 gefunden. Vergleicht man Substratproben mit gleicher Zusammensetzung, aber bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschieden, so tritt bei Proben, deren entsprechende Targetzusammensetzung Nb-ärmer als die nominelle Zusammensetzung von Nb_5Si_3 ist (z.B. 60% Nb), erwartungsgemäß als Hauptanteil Nb_5Si_3 auf (Versuche 101, 68 und 60). Eine Zunahme des Nb_5Si_3-Anteils bei höheren Temperaturen wird nicht beobachtet. Aber schon bei einer etwas Nb-reicheren Zusammensetzung (65% Nb) ist ein deutlicher Gang von bei 600 °C (Versuch 100) vorherrschendem bcc-Nb feste Lösung zu bei 1020 °C (Versuch 63) überwiegendem Nb_5Si_3 festzustellen.

Dies bestätigt sich auch für Nb-reiche Targetzusammensetzungen (80 - 90% Nb-Anteil). Bei konstanter Temperatur (600 °C) tritt erwartungsgemäß bei größerem Nb-Targetanteil (90% bei Versuch 117 und 85% bei Versuch 109) fast ausschließlich bcc-Nb feste Lösung auf, bei einem Nb-Anteil von 82,5% Nb zum ersten Mal nachweisbar etwas Nb_5Si_3. Vergleicht man gleiche Zusammensetzungen bei steigenden Temperaturen, so ist auch hier wieder bei höheren Temperaturen ein größerer Nb_5Si_3-Anteil zu finden. Bei 90% Nb-Anteil existiert bei 600 und 700 °C (Versuch 117 und 141) nur bcc-Nb feste Lösung und erst bei 780 °C (Versuch 140) etwas Nb_5Si_3. Bei 85% Nb-Anteil findet sich schon bei 650 °C etwas Nb_5Si_3 (Versuch 110), dessen Anteil bei höheren Temperaturen (bis 800 °C) weiter zunimmt (Versuch 142, 139, 108)

Der große bcc-Nb-Anteil bei niedriger Substrattemperatur deutet auf eine höhere Löslichkeit von Si im Nb-Gitter hin. Da bei höheren Substrattemperaturen die thermodynamische Kontrolle der Phasenbildung eine größere Rolle spielt als die kinetische Kontrolle, scheint α-Nb_5Si_3 sich bevorzugt bei thermodynamischer Kontrolle zu bilden und bei kinetischer Kontrolle gegenüber bcc-Nb benachteiligt zu sein (Abschnitt 11.4.).

11.3.2. Existenzbereich von (Ti_3P)-Nb_3Si

Als einzige thermodynamisch stabile Phase weist das Nb-Si-Zustandsdiagramm für die stöchiometrische Zusammensetzung 3 : 1 das tetragonale Nb_3Si in der Ti_3P-Struktur aus (Abb. 19 in Abschnitt 5.1.).

Unter normalen Sputterbedingungen (hohe Sputterspannung, niedriger Druck) wurde das tetragonale Nb_3Si im gesamten untersuchten Temperatur- und Zusammensetzungs-Bereich nur an einer Stelle gefunden. Ein maximaler (Ti_3P)-Nb_3Si-Anteil von ca. 30% bildete sich neben Nb_5Si_3 und bcc-Nb bei einer Targetzusammensetzung zwischen 74 und 76% Nb und einem Temperaturbereich zwischen 700 und 780 °C (Versuche 80, 81, 85, 90, 74, 86, 124, 89 und 87, Abb. 46 (Abschnitt 11.3.1.) und Tab. 8 (Anhang 15.1.)). Als Beispiel für die Pulverdaten siehe Tab. 13 (Anhang 15.2.).

Bei den angrenzenden höheren und tieferen Temperaturen war kein tetragonales Nb_3Si mehr zu finden (Versuch 95 und 138) oder nur geringe Spuren (Versuch 75 und 88). Bei Temperaturen oberhalb 850 °C nimmt der Anteil von Nb_5Si_3 auf Kosten von bcc-Nb feste Lösung weiter zu. Dies steht in Übereinstimmung mit den in Abschnitt 11.3.1. beschriebenen Ergebnissen. Bei Temperaturen unterhalb 680-700 °C ist die Situation etwas komplizierter, da hier schon die röntgenographische Nachweisgrenze beginnt, die Proben werden zu amorph. Dieser Temperaturbereich wird eingehender in Abschnitt 11.3.3. diskutiert.

Nb-reichere (> 78% Nb) und Nb-ärmere (< 72% Nb)

Targetzusammensetzungen zeigen kein tetr. Nb_3Si mehr. Aus den Versuchsergebnissen können die Phasengrenzen recht genau angegeben werden: Versuch 82 mit 71% Nb-Anteil (bei 700 °C) zeigt kein Nb_3Si mehr. Auf der anderen, Nb-reicheren Seite liegen bei 78% Nb Proben, die noch Nb_3Si aufweisen (Versuch 77), aber auch einige, die kein Nb_3Si mehr zeigen (Versuch 79 und 76). Daß hier unterschiedliche Ergebnisse für gleiche Targetzusammensetzungen gefunden werden, kann mit kleinen Fehlern bei der Bestimmung der genauen prozentualen Zusammensetzung des Targets zusammenhängen.

Der hier gefundene schmale Existenzbereich für (Ti_3P)-Nb_3Si (von Johnson und Douglass (34) wird er etwa analog für Zusammensetzungen zwischen 20 und 25 At% Si angegeben, Abschnitt 6.7.) entspricht dem Auftreten von Nb_3Si im thermodynamischen Phasendiagramm, Abb. 19 in Abschnitt 5.1.. Tetragonales Nb_3Si hat ähnlich wie Nb_5Si_3 einen schmalen Homogenitätsbereich, der auf einen z.B. im Vergleich zu bcc-Nb erhöhten kovalenten Bindungsanteil, d.h. auf gerichtete Bindungen, hinweist. bcc-Nb ist in der Lage, Si unter Strukturerhaltung aufzunehmen. Das ist für Nb_3Si und Nb_5Si_3 auch unter Nichtgleichgewichtsbedingungen praktisch nicht möglich. Nb_5Si_3 ist aber aufgrund seiner thermodynamischen Stabilität bei von der Stöchiometrie abweichenden Zusammensetzungen (hier interessieren nur Nb-reichere Zusammensetzungen) weiterhin existent. Nb_5Si_3 und bcc-Nb feste Lösung treten als Zweiphasengemisch auf. Für den Gleichgewichtsfall siehe Phasendiagramm Abb. 19, Konode bei 1800 °C und darunter. Bei (Ti_3P)-Nb_3Si ist dies offensichtlich nicht mehr der Fall. Bei von der Stöchiometrie abweichenden Zusammensetzungen wird es instabil gegenüber den Konkurrenzphasen bcc-Nb feste Lösung und α-Nb_5Si_3. Das gleiche gilt für höhere Temperaturen. Für den Gleichgewichtsfall siehe Phasendiagramm Abb. 19, Konoden zwischen 1943 und 1800 °C. Die verlangten relativ niedrigen Temperaturen bei der Bildung von tetragonalem Nb_3Si deuten auf eine bevorzugte Bildung unter kinetischer Kontrolle hin.

11.3.3. Übergang zu empfindlicheren Sputterbedingungen, Existenzbedingungen für A15-Nb_3Si

Die in den Abschnitten 11.3.1. und 11.3.2. beschriebenen Versuche unter energiereichen Zerstäubungsbedingungen zeigten, daß in weitem Target-Zusammensetzungsbereich bei Substrattemperaturen < 700 °C nur quasiamorphes Material und bei Temperaturen > 700 °C kein A15-Nb_3Si gebildet wird. Damit scheiden energiereiche Versuchsbedingungen, die thermodynamisch stabilere Phasen bevorzugen, für die Darstellung von A15-Nb_3Si aus.

Mußten schon für die Darstellung von (Ti_3P)-Nb_3Si relativ geringe Substrattemperaturen gewählt werden, um diese Phase gegenüber den Konkurrenzphasen zu stabilisieren, so wird gegenüber der Gewinnung von A15-Nb_3Si die Bildung von (Ti_3P)-Nb_3Si selbst zur Konkurrenzreaktion, d.h. es werden nochmals empfindlichere Versuchsbedingungen, die die Bildung von A15-Nb_3Si weitgehend kinetisch kontrollieren, verlangt. Diese Bedingungen sind durch zwei Maßnahmen zu erzielen:

a. Durch die Verminderung der Sputterspannung (Ionenbeschleunigungsspannung) und die Erhöhung des Gasdruckes (Abschnitt 10.2.1.): Die Sputterspannung wurde von 1500 V für die meisten der oben beschriebenen Versuche auf 850 V heruntergesetzt. Noch niedrigere Spannungen wären möglich gewesen, hätten aber die Ausbeute zu sehr erniedrigt. Der Arbeitsdruck wurde von $3{,}0 \times 10^{-3}$ Torr ($4{,}0 \times 10^{-3}$ mbar) auf 10^{-2} Torr ($1{,}3 \times 10^{-2}$ mbar) heraufgesetzt. In diesem Bereich brennt das Plasma noch gleichmäßig. Maximal konnte ein Druck von 2×10^{-2} Torr ($2{,}7 \times 10^{-2}$ mbar) erreicht werden, bei dem allerdings die Entladung schon auf andere Einbauteile überzugreifen begann. Dieser apparativ bedingte maximale Druck liegt ca. eine Größenordnung unter einem für metastabile Strukturen optimalen Druck. Durch ein zusammengesetztes Sputtergas und einen großen Target-Substrat-Abstand konnte dieser Mangel ausgeglichen werden (Abschnitt 10.2.3.).

b. Die Substrattemperatur sollte unter 700 °C gesenkt werden, im Anschluß an den Stabilitätsbereich für (Ti_3P)-Nb_3Si unter normalen Sputterbedingungen. Das Absenken der Substrattemperatur hat allerdings seine Grenze in der zunehmenden Mikrokristallinität und Unordnung der sich abscheidenden Phasen. Der Extremfall wäre etwa bei Raumtemperatur oder kälter eine völlig amorphe Probe. Aus einer solchen Probe ließe sich aber nicht mehr eine energetisch viel ungünstigere A15-Nb_3Si-Phase, z.B. durch eine thermische Behandlung, gewinnen. Durch schrittweises Absenken der Substrattemperatur unter 700 °C verringert sich nach und nach die Größe der kohärent streuenden Gitterbereiche, es entsteht ein quasiamorpher aktivierter Film, in dem sich Keime der metastabilen A15-Phase gebildet haben könnten. Diese Keime, einmal geschaffen, sollten eine relativ große Stabilität besitzen (A15-Nb_3Si wird erst bei Temperaturen oberhalb 800 °C wieder zerstört).

Um einigermaßen geordnete Strukturen für T_c-Messungen und röntgenographische Auswertung zu erhalten, mußten Abscheidungen unter 700 °C Substrattemperatur anschließend getempert werden. Durch Tempern erhalten die am Substrat zum Teil ungeordnet abgeschiedenen Atome die notwendige Aktivierungsenergie, um über eine kurze Distanz wandern und sich zu bevorzugten Strukturen ordnen zu können. So wachsen mikrokristalline Bereiche auf Kosten amorpher. Innere Spannungen im Kristallgitter werden abgebaut, der Ordnungsgrad erhöht, d.h. eine höhere Sprungtemperatur wird begünstigt.

In dieser Arbeit wurde die Substrattemperatur bis auf 500 °C gesenkt und damit der in der Literatur noch nicht beschriebene Bereich zwischen 530 und 650 °C untersucht. Ein Schwerpunkt der Untersuchung wurde auf 600 °C gelegt. Im unteren Temperaturbereich (500 - 550 °C) blieben die gefundenen Strukturen trotz anschließendem Tempern stets weniger geordnet, so daß auf ein weiteres Absenken der Temperatur verzichtet wurde. An die Sputterversuche schloß sich in der Regel ein isothermes Tempern für 2 Stunden bei 750 °C, in einigen Fällen auch bei 800 °C an.

Von den im Temperaturbereich 500 - 700 °C bei einer Targetzusammensetzung zwischen 75 und 80% Nb identifizierten Phasen sollen die hier hauptsächlich interessierenden Verbindungen (Ti_3P)-Nb_3Si und A15-Nb_3Si diskutiert werden.

(Ti_3P)-Nb_3Si:

Für tetragonales Nb_3Si setzt sich der Existenzbereich bei tieferen Temperaturen fort. Bis 550 °C konnte noch tetragonales Nb_3Si (nach anschließendem Tempern) nachgewiesen werden (Versuch 119). Der Existenzbereich hat sich aber gegenüber den höheren Substrattemperaturen zu etwas Nb-reicheren Targetzusammensetzungen verschoben (77,5 - 80% Nb, Versuch 119, 122, 111, 121, 120; Abb. 46; Tab. 8, Anhang 15.1.). Bei 75% Nb konnte nur einmal bei 680 °C (Versuch 75) tetragonales Nb_3Si nachgewiesen werden.

Für diese Verschiebung gäbe es eine mögliche Erklärung: Bei tieferen Temperaturen könnten sich die Haftkoeffizienten der am Substrat auftreffenden Atome Nb und Si gegenüber höheren Substrattemperaturen verändern. In diesem Fall müßte Si bei tieferen Temperaturen besser am Substrat "haften" bleiben als bei höheren Temperaturen. Am Substrat stellt sich dann ein Si-reicheres Atomverhältnis ein, das außerhalb des schmalen Homogenitätsbereiches für tetragonales Nb_3Si liegen kann. Um das Atomverhältnis am Substrat (z.B. 75/25) aber konstant halten zu können, muß das Zusammensetzungsverhältnis des Targets zu Nb-reicheren Zusammensetzungen verschoben werden. Gestützt wird diese Hypothese durch Beobachtungen an Sputterversuchen mit reinen Si-Targets (Versuch 115 und 116). Bei 600 °C Substrattemperatur bildete sich nur ein geringer Niederschlag am Substrat, erst bei unbeheiztem Substrat konnte ein dickerer, homogener Si-Film gewonnen werden, d.h. reines Si blieb bei der tieferen Substrattemperatur wesentlich besser am Substrat "haften".

A15-Nb_3Si:

Bei niedrigen Substrattemperaturen trat zum ersten Mal A15-Nb_3Si auf: Bei 600 °C konnte bei einer Targetzusammensetzung von 75 und 80% Nb in geringen Mengen (10 - 20%) A15-Nb_3Si nachgewiesen werden (Versuch 94 und 111). Bei Versuch 94 (75% Nb) wurde als Hauptphase bcc-Nb identifiziert (Tab. 14 im Anhang 15.2.), bei Versuch 111 (80% Nb) neben bcc-Nb auch tetr. Nb_3Si (Tab. 15 im Anhang 15.2.). Als Gitterkonstanten wurden für die A15-Phasen für Versuch 94 a_o = 5,19 Å und für Versuch 111 a_o = 5,18 Å ermittelt. Entsprechend den niedrigen Abscheidungstemperaturen waren beide Proben relativ ungeordnet, die Röntgenlinien diffus. Die Phasen in Versuch 111 waren dabei besser geordnet als diejenigen in Versuch 94. Temperaturen oberhalb und unterhalb von 600 °C brachten keine höheren A15-Nb_3Si-Ausbeuten.

Dieser im Verhältnis zu (Ti_3P)-Nb_3Si noch kleinere Existenzbereich entspricht der geringeren Stabilität von A15-Nb_3Si. Die A15-Phase tritt erst in der unteren Hälfte des Temperaturbereiches, in dem die tetragonale Phase stabilisiert werden kann, neben dieser auf. Im Vergleich zu dieser Konkurrenzphase kann sich A15-Nb_3Si erst bei noch stärkerer kinetischer Reaktionsführung bilden.

Es gelang aber auf diesem Wege nicht, (Ti_3P)-Nb_3Si und andere konkurrierende Phasen (bcc-Nb feste Lösung und Nb_5Si_3) zu unterdrücken. Wahrscheinlich bilden sich auch bei niedrigen Substrattemperaturen noch Kristallite der Konkurrenzphasen, die dann aufgrund ähnlicher Aktivierungsenergien gleichzeitig mit der Herausbildung einer A15-Phase beim Tempern anwachsen (Abb. 49 in Abschnitt 11.5.) und auf dem Substrat zu mehreren nachweisbaren Phasen führen. Das entspricht auch den Versuchen von Hammond und Hazra (115) (Abschnitt 6.7.), die aus einer amorphen Probe niemals reines A15-Nb_3Si gewinnen konnten. Es spricht einiges dafür, daß mit dem hier eingeschlagenen Weg zunehmender kinetischer Kontrolle bei der Reaktionsführung besonders die Bildung von bcc-Nb feste Lösung nicht vermieden werden kann: Wird die Temperatur weiter abgesenkt, verringert sich - außer bcc-Nb - der Anteil aller anderen Phasen sehr stark

(Versuch 91 und 92). Bei 500 °C (75% Nb) konnte fast nur noch feinkristallines bcc-Nb durch diffuse Röntgenreflexe nachgewiesen werden. Möglicherweise ist die Aktivierungsenergie für die Bildung von bcc-Nb feste Lösung geringer als für A15-Nb_3Si.

11.4. "Zustandsdiagramm" für aufgestäubte Nb-Si-Phasen

Sämtliche Proben, die in Abb. 46 (Abschnitt 11.3.1.) zu einem Temperatur-Zusammensetzungs-Diagramm zusammengefaßt sind, ergeben die Phasengrenzen für ein "T-x-Zustandsdiagramm" bei niedrigen Substrattemperaturen T = 500 - 950 °C (Abb. 47). Dieses Diagramm kann über die Existenzbereiche der einzelnen identifizierten Phasen nur eine qualitative Aussage liefern. Da nur von ausgewählten Proben eine quantitative Analyse der genauen chemischen Zusammensetzung durch die verhältnismäßig aufwendige und kostspielige Auger-Elektronen-Spektroskopie vorgenommen werden konnte (Abschnitt 13.2.), mußte anstelle der Nb-Si-Zusammensetzung des Substrates auch hier analog zu Abb. 46 die Nb-Si-Zusammensetzung des Targets gewählt werden. Dadurch können gegenüber der tatsächlichen Substratzusammensetzung Abweichungen von den angegebenen Existenzbereichen entstehen. Während eine gute Übereinstimmung zwischen der Targetzusammensetzung und der gefundenen Substratzusammensetzung für Proben, die unter normalen Sputterbedingungen (geringer Ar-Druck, hohe Sputterspannung) hergestellt wurden, zu bestehen scheint, weicht die Zusammensetzung am Substrat für Proben, die unter empfindlicheren Sputterbedingungen (hoher Druck, zusammengesetztes Sputtergas, geringe Sputterspannung) hergestellt wurden, zur Nb-reicheren Seite ab. Dies scheint besonders für den Existenzbereich der A15-Nb_3Si-Phase zu gelten (Abschnitt 13.2.). Um aber den Zusammenhang mit den Existenzbedingungen der Konkurrenzphasen von A15-Nb_3Si zu wahren, wie er sich aus den experimentellen Bedingungen dieser Arbeit darstellte, wird hier zur Charakterisierung der Existenzbereiche der verschiedenen Nb-Si-Phasen auch für A15-Nb_3Si das jeweilige Zusammen-

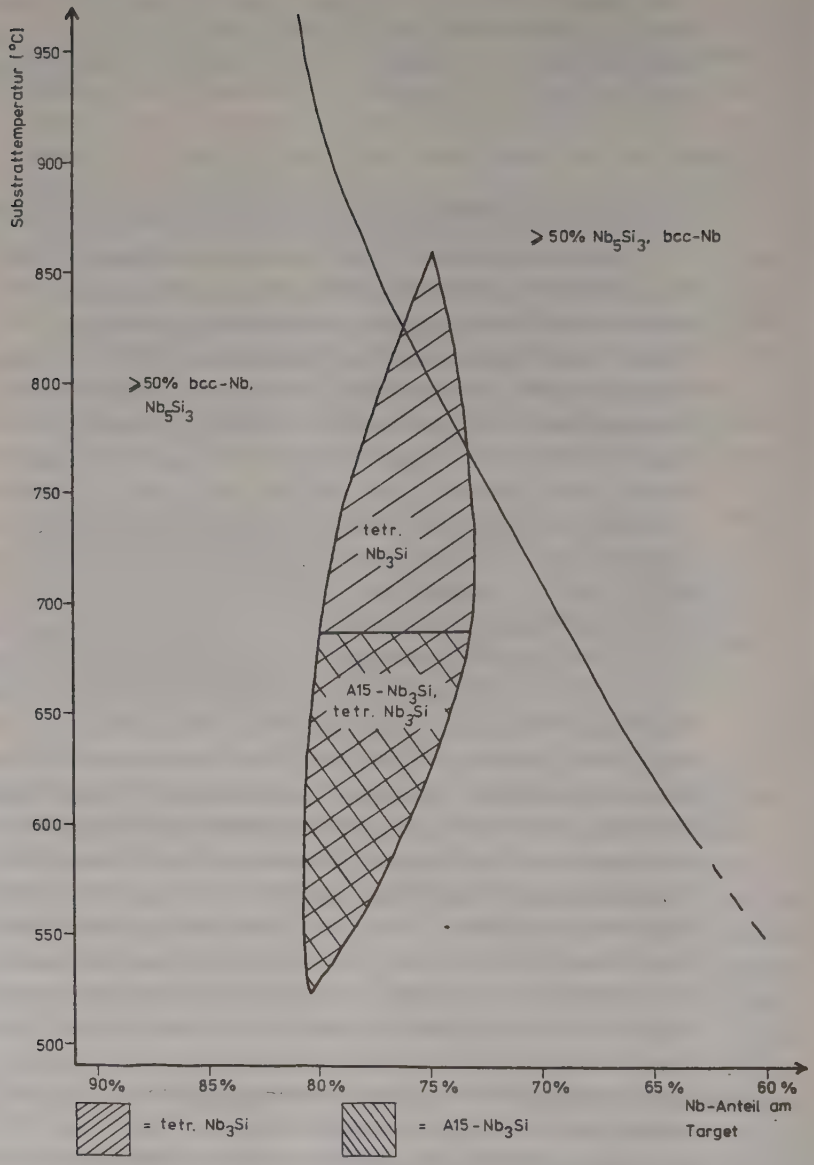


Abb. 47: "Zustandsdiagramm" für das Nb-Si-System bei Nichtgleichgewichtsbedingungen im Bereich von T = 500 - 950 °C. Erläuterungen siehe Text.

setzungsverhältnis des Targets gewählt. Für die Substrattemperatur gilt die in Abschnitt 9.3.6. diskutierte Ungenauigkeit.

Die Existenzbereiche der Phasen beziehen sich hier nicht auf thermodynamische Gleichgewichte, sondern entsprechend den Darstellungsbedingungen auf mehr oder weniger eingefrorene Zustände. Bei hohen Temperaturen und geringem Nb-Anteil tritt als Hauptphase Nb_5Si_3 ($\geq 50\%$) neben bcc-Nb feste Lösung auf, umgekehrt findet sich bei tieferen Temperaturen und hohem Nb-Anteil als Hauptphase bcc-Nb feste Lösung ($\geq 50\%$) neben Nb_5Si_3. Diese beiden Bereiche sind in Abb. 47 durch die diagonal verlaufende Linie voneinander getrennt. Für die schraffiert markierten Bereiche wird tetragonales Nb_3Si bzw. tetr. Nb_3Si und A15-Nb_3Si gefunden. In diesen Bereichen existieren aber weiterhin als dritte und vierte Phase bcc-Nb feste Lösung und Nb_5Si_3. An dem Auftreten von maximal vier Phasen gleichzeitig nebeneinander - ohne Singularität - sind deutlich die herrschenden Nichtgleichgewichtszustände zu erkennen.

Der Vergleich mit dem Nb-Si-Gleichgewichtsdiagramm (Abb. 19 in Abschnitt 5.1.) zeigt sehr schön die Quench-(Abschreck-) Wirkung des Sputterprozesses. In Übereinstimmung mit dem thermodynamischen Zustandsdiagramm bei schmelzmetallurgisch dargestellten Proben bildet sich bei hohen Temperaturen ($> 1000\ ^{o}C$) für den Zusammensetzungsbereich zwischen 65 und 95% Nb ein Zweiphasengemisch aus der α-Phase (bcc-Nb) und α-Nb_5Si_3 aus. Bei Temperaturen $> 1000\ ^{o}C$ gehen die durch schnelles Abschrecken gewonnenen Eigenschaften aufgestäubter Proben nach und nach verloren, es entstehen Gleichgewichtsbedingungen wie in der Schmelzmetallurgie.

Wird die Substrattemperatur abgesenkt, nimmt die Quenchwirkung an Bedeutung zu, die thermodynamische Kontrolle tritt zurück, folgende Veränderungen sind festzustellen:

a. Analog zu metallurgischen Abschreckvorgängen bei A_xB_y-Phasen verbessert sich die Löslichkeit der B-Komponente in der α-Phase. Savitsky et al. (127) beobachteten bei der abschreckenden Kondensation (10^5 - 10^7 Grad/sec) von zweiphasigen eutektischen, peritektischen und monotektischen Legierungen auf Vanadium- oder Niobbasis, die als Grundphase feste Lösungen auf Grundlage dieser Metalle enthalten, wie es die Regel ist, eine Verringerung der zweiten Phase bis hin zu ihrem völligen Verschwinden und das Entstehen einer einphasigen feinkörnigen Struktur einer festen Lösung mit krz-Gitter. Für eine Nb-Legierung mit 26 At% Si wurde allerdings ein feinkörniges Zweiphasengefüge (krz-Mischkristall und tetragonales Nb_5Si_3 gefunden (128). In unserem Fall gelingt bei tiefen Abscheidungstemperaturen wegen der bei der Kathodenzerstäubung höheren Abschreckgeschwindigkeit der Einbau von Si im bcc-Nb-Gitter bis zu 35% Si-Anteil am Target auf Kosten des tetr. Nb_5Si_3 fast vollständig (Versuch 100, Substrattemperatur 600 °C).

b. Als zweites wird der Temperaturbereich, in dem tetragonales Nb_3Si stabil ist, durch den Sputterprozeß drastisch abgesenkt (von 1945 - 1800 °C auf 550 - 850 °C).

c. Drittens tritt als "neue" Phase das im thermodynamischen Phasendiagramm nicht existente A15-Nb_3Si auf.

Die Probleme bei einer Gewinnung von Nb_3Si in der A15-Struktur lassen sich durch einen Vergleich mit den Existenzbedingungen von metastabilem A15-Nb_3Ge verdeutlichen. Hallak et al. (183)(141) geben für das Nb-Ge-System ein ähnliches "T-x-Zustandsdiagramm" für niedrige Temperaturen T = 600 - 900 °C an. Die Autoren erhielten ihre Proben durch Elektronenstrahl-Koverdampfung (Abb. 48). Sie vermuten ebenfalls Nichtgleichgewichtsbedingungen bei der Bildung der aufgeführten Phasen. Auffällig ist, daß die A15-Nb_3Ge-Phase, obwohl metastabil, im gesamten Temperaturbereich für einen relativ breiten Ge-Konzentrationsbereich stabil ist. Dies ist ein deutlicher Unterschied zum Nb-Si-Diagramm, in dem A15-Nb_3Si nur in einem

kleinen Temperatur-Zusammensetzungs-Bereich - und auch dort nicht einphasig - existiert. Aus diesem Unterschied ist nochmals die Schwierigkeit für die Gewinnung einer reinen A15-Nb_3Si-Phase abzulesen.

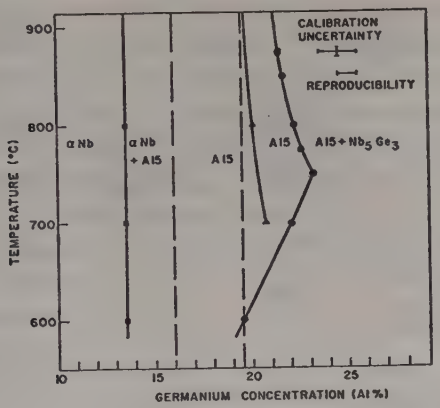


Abb. 48: "Zustandsdiagramm" für das Nb-Ge-System bei Nichtgleichgewichtsbedingungen. (Die Phasengrenze der A15-Phase zur Ge-reichen Seite ist entsprechend verschiedener Sauerstoffpartialdrücke für ▲ = 7 x 10^{-8} Torr (9,3 x 10^{-8} mbar) und ● = 2 x 10^{-6} Torr (2,7 x 10^{-6} mbar) angegeben). (141).

11.5. Energieprofil für Nb-Si-Phasen

Mit den in dieser Arbeit gewonnenen Daten läßt sich der von Testardi et al. (131) entwickelte Gedanke einer kinetischen Kontrolle für die Bildung metastabiler A15-Phasen nach Abschnitt 6.7. besser auf die Bildung von A15-Nb_3Si übertragen, als es in Abschnitt 6.7. aus den Literaturdaten möglich war. Im Gegensatz zu dem vereinfachenden Diagramm von Testardi et al. (Abb. 25 in Abschnitt 6.7.) existieren für Nb_3Si nicht nur eine, sondern drei stabilere Konkurrenzphasen: bcc-Nb, α-Nb_5Si_3 und (Ti_3P)-Nb_3Si. Da diese Phasen im Nb-Si-System nicht nacheinan-

der im Sinne der Ostwaldschen Stufenregel bei zunehmender thermodynamischer Kontrolle aus der quasiamorphen Phase entstehen können, wird hier gegenüber Testardi et al. eine veränderte Darstellung gewählt (Abb. 49).

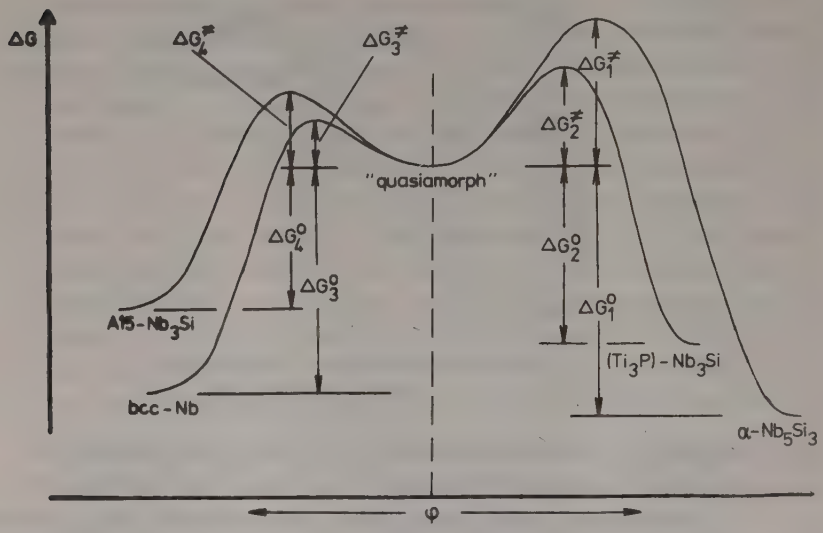


Abb. 49: Schema der Abhängigkeit der freien Energie Δ G von der Reaktionskoordinate φ für A15-Nb_3Si und konkurrierende Phasen (siehe Text).

Der quasiamorphe Ausgangszustand entspricht hier Substrattemperaturen von 500 - 600 °C. Bei Proben mit höheren Substrattemperaturen, die nicht getempert wurden, kann man nicht mehr von einem quasiamorphen Ausgangszustand sprechen. Verschiedene Aktivierungsenergien für die Kristallkeimbildung der unterschiedlichen Phasen treten aber ebenso auf, so daß das Energieprofil analog als Anhaltspunkt verwendet werden kann. Die auftretenden Phasen sollen hier im einzelnen diskutiert werden:

a. Nb_5Si_3:
Nb_5Si_3 ist eine sehr stabile Verbindung (großes ΔG_1^0). Bei hohen Temperaturen (> 1000 °C, d.h. bei weitgehend thermo-

dynamischer Kontrolle) ist Nb_5Si_3 zusammen mit bcc-Nb feste Lösung die einzige stabile Phase. Tetragonales Nb_3Si und A15-Nb_3Si wandeln sich in diese Phasen um (ΔG_2^o, $\Delta G_4^o < \Delta G_1^o$). Es entsteht ein Zweiphasengemisch. Aus der negativen Bildungsenthalpie ΔH_{298}^o für die Bildung von Nb_5Si_3 aus den Elementen folgt $\Delta G_1^o > \Delta G_3^o$. Die freie Aktivierungsenergie $\Delta G_1^{\neq}$ ist größer als bei den drei anderen Nb-Si-Phasen. Für $\Delta G_1^{\neq} > \Delta G_3^{\neq}$ (bcc-Nb) konnte das in dieser Arbeit eindeutig gezeigt werden. Bei den niedrigsten Substrattemperaturen entstand fast nur bcc-Nb feste Lösung (Versuch 92). Für $\Delta G_2^{\neq}$ (tetr. Nb_3Si) und $\Delta G_4^{\neq}$ (A15-Nb_3Si) fielen die Versuchsergebnisse in dieser Arbeit nicht so eindeutig aus (siehe Versuch 119). Das Größenverhältnis von $\Delta G_2^{\neq}$ und $\Delta G_4^{\neq}$ in Bezug auf $\Delta G_1^{\neq}$ ist aus den Literaturdaten abzuleiten (Abschnitt 6.7.).

b. (Ti_3P)-Nb_3Si:
Tetragonales Nb_3Si ist in dem hier interessierenden Temperaturbereich metastabil und zersetzt sich bei steigenden Temperaturen in Nb_5Si_3 und bcc-Nb ($\Delta G_2^o < \Delta G_1^o$, ΔG_3^o). Die freie Aktivierungsenergie $\Delta G_2^{\neq}$ ist vom Betrag her vergleichbar mit $\Delta G_3^{\neq}$ und $\Delta G_4^{\neq}$, da bei zunehmender kinetischer Kontrolle tetr. Nb_3Si zusammen mit diesen Phasen auftritt. Aber, $\Delta G_3^{\neq} < \Delta G_2^{\neq}$, da bei den tiefsten Temperaturen, wie unter a. beschrieben, praktisch nur noch bcc-Nb zu finden ist. $\Delta G_4^{\neq} < \Delta G_2^{\neq}$, wie Hammond und Hazra (115) an Temperversuchen zeigen konnten (Abschnitt 6.7.).

c. bcc-Nb feste Lösung:
Ähnlich wie Nb_5Si_3 ist bcc-Nb eine thermodynamisch stabile Verbindung ($\Delta G_3^o > \Delta G_2^o$, ΔG_4^o). Allerdings scheint es zugleich eine geringe freie Aktivierungsenergie zu besitzen, da bei zunehmender kinetischer Kontrolle die beiden Phasen A15-Nb_3Si und (Ti_3P)-Nb_3Si nicht das bcc-Nb zu verdrängen in der Lage sind, sondern im Gegenteil, fast ausschließlich bcc-Nb bei tiefsten Substrattemperaturen übrigbleibt, also: $\Delta G_3^{\neq} < \Delta G_1^{\neq}$, $\Delta G_2^{\neq}$, $\Delta G_4^{\neq}$. Wichtig ist das Verhältnis von $\Delta G_3^{\neq}$ zu $\Delta G_4^{\neq}$, das unter d. behandelt wird.

d. A15-Nb_3Si:
A15-Nb_3Si ist im thermodynamischen Sinne unter den hier diskutierten Phasen am wenigsten stabil ($\Delta G_1^o < \Delta G_1^o$, ΔG_2^o, ΔG_3^o), $\Delta G_4^o < \Delta G_2^o$ geht aus den Temperversuchen von Hammond und Hazra (115) hervor (Abschnitt 6.7.). Für den Gedanken einer kinetischen Kontrolle ist wichtig, daß $\Delta G_4^{\neq} < \Delta G_1^{\neq}$, $\Delta G_2^{\neq}$. $\Delta G_3^{\neq}$ ist aber noch geringer als $\Delta G_4^{\neq}$, denn durch zunehmende kinetische Kontrolle ließ sich die bcc-Phase nicht unterdrücken, sie blieb als einzige, ungeordnete Phase übrig. Das ist ein deutlicher Unterschied zum Diagramm von Testardi et al., die für die metastabilen A15-Strukturen die jeweils geringste freie Aktivierungsenergie annehmen. D.h. für das Nb-Si-System ließe sich durch kinetische Kontrolle zwar die Bildung von A15-Nb_3Si begünstigen, aber die Bildung der Konkurrenzphase bcc-Nb nicht verhindern. Ein Ausweg wäre hier denkbar, wenn es gelänge, durch einen Eingriff in die Kristallbildung die freie Aktivierungsenergie für A15-Nb_3Si abzusenken und womöglich unter die freie Aktivierungsenergie für bcc-Nb zu drücken. Das wurde mit der Epitaxie versucht (Abschnitt 12.).

11.6. Auswertung der gemessenen Sprungtemperaturen

Die Sprungtemperatur konnte nur von den erfolgversprechendsten Proben gemessen werden, da im Haus keine Möglichkeit für derartige Messungen bestand. Die vier mit der resistiven Methode vermessenen Proben umfassen das identifizierte Existenzgebiet von A15-Nb_3Si. Um Vergleichsmöglichkeiten zu erhalten, wurden Proben mit steigendem Nb-Anteil bei konstanter Substrat- und Tempertemperatur ausgewählt (Tab. 9; Abb 50, Anhang 15.3.).

Das Ausbleiben der Sprungtemperatur bis 1,5 K bei den Proben 99 und 109 ist überraschend, da beide Proben eindeutig als Hauptphase bcc-Nb feste Lösung zeigen. Es erklärt sich möglicherweise aus der Auswirkung des Abschreckvorganges bei der Probenabscheidung auf die Höhe der Sprungtemperatur bei festen Lösungen von Si im bcc-Nb-Gitter.

Für bcc-Nb feste Lösung sollte man ein T_c zwischen 8 und 9,3 K erwarten (Abb. 24 in Abschnitt 6.6.). Savitsky et al. (128) fanden für eine schnellabgeschreckte Nb-Si-Legierung mit 26 At% Si-Anteil bis herunter auf 4,2 K keine Supraleitfähigkeit. Erst bei einem Tempern bei 1000 °C konnte für die Probe aus bcc-Nb feste Lösung und Nb_5Si_3 ein T_c = 4,2 K gemessen werden. (Diese sehr niedrig erscheinende Sprungtemperatur soll hier nur die qualitative Entwicklung von T_c verdeutlichen und kann hier nicht näher diskutiert werden). Das von Savitsky et al. gefundene Ergebnis entspräche der in der vorliegenden Arbeit ausbleibenden Supraleitfähigkeit für die Proben 99 und 109, die beide hauptsächlich aus bcc-Nb feste Lösung bestehen. Abgeschieden wurde bei niedriger Substrattemperatur (600 °C), was zu einer erhöhten Löslichkeit von Si im Nb-Gitter aufgrund der bei tiefen Temperaturen erhöhten Quenchwirkung führt. Die für beide Proben gemessene gleiche Gitterkonstante a_o = 3,30 Å entspricht dem Wert für reines Nb (a_o = 3,307 Å) und dem Wert für Nb mit interstitiell gelöstem Si (a_o = 3,304 Å bei 1000 °C und Si-Sättigung (93)(Abschnitt 5.2.2.)). Jedoch im Vergleich zu der in dieser Arbeit gemessenen kleinsten Gitterkonstanten für praktisch reines bcc-Nb (a_o = 3,29 Å in Versuch 144, Abschnitt 12.4.) sind die Gitter der bcc-Nb-Phasen in Versuch 99 und 109 aber wegen des größeren Anteils an gelöstem Si etwas aufgeweitet.

Tabelle 9: Gemessene Sprungtemperaturen T_c für Proben Nb_xSi bei 600 °C Substrattemperatur und 750 °C Tempertemperatur (2 h Temperzeit), (vgl. Abb. 50, Anhang 15.3.).

Nr.	Nb-Anteil am Target	einsetzendes T_c	mittleres T_c	Übergangsbreite ΔT_c	a_o für A15-Nb_3Si
99	70%	<1,5 K	-	-	-
94	75%	5,3 K	5,0 K	0,6 K	5,19 Å
111	80%	7,55 K	7,49 K	0,12 K	5,18 Å
109	85%	<1,5 K	-	-	-

Nimmt die Quenchwirkung durch die Erhöhung der Substrattemperatur und/oder Tempern ab, sollte die Supraleitfähigkeit einsetzen. Dies wurde in dieser Arbeit bei Versuch 143 (Substrattemperatur 725 °C) beobachtet, für bcc-Nb feste Lösung wurde hier T_c = 8,6 K gemessen (Abschnitt 12.4.).

Da bei hohem (85%) und geringem (70%) Nb-Anteil am Target die Hauptphase (bcc-Nb) keine oder nur eine geringe Sprungtemperatur besitzt, ist das gleiche für bcc-Nb, das in den dazwischen liegenden Proben 94 und 111 (75% bzw. 80% Nb) enthalten ist, anzunehmen. Die gefundenen T_c-Werte müssen also anderen Phasen zugeordnet werden. Die noch identifizierten Phasen (Ti_3P)-Nb_3Si und α-Nb_5Si_3 scheiden aus, da diese Phasen eine geringere Sprungtemperatur besitzen (Tab. 5 in Abschnitt 5.2.3.).

Für eine sinnvolle Zuordnung der gefundenen T_c-Werte verbleibt also die in beiden Proben vorhandene Phase A15-Nb_3Si. Das entspricht den in Tab. 7 (Abschnitt 6.6.) angegebenen Literaturwerten für Sprungtemperaturen und Gitterkonstanten bei aufgestäubtem A15-Nb_3Si. Der Unterschied zwischen 5,3 K bei Versuch 94 und 7.55 K bei Versuch 111 rührt möglicherweise von einem höheren Ordnungsgrad bei Versuch 111 her. Dies ist an den schärferen Röntgenreflexen bei Versuch 111, der etwas geringeren Gitterkonstanten a_o für die A15-Phase und der sehr schmalen Übergangsbreite zu sehen. In der Regel findet man bei aufgestäubten metastabilen Filmen (z.B. Nb_3Ge) eine Übergangsbreite > 1 K. Die bei beiden Proben gefundenen relativ schmalen Übergänge deuten auf reine und definierte Phasen hin.

Die trotzdem im Vergleich zu einem für ideales A15-Nb_3Si postulierten T_c unerwartet niedrigen T_c-Werte lassen sich aus einer Abweichung von der Stöchiometrie zu Nb-reicheren Zusammensetzungen mit den daraus folgenden aufgeweiteten Gitterkonstanten erklären. Mit Nb angereichert, kann sich die Struktur stabilisieren und bei einem optimalen, relativ hohen Nb-Gehalt sogar noch besser ordnen

(Versuch 111 mit 80% Nb am Target). Demgegenüber ist bei der Si-reicheren Probe (75% Nb in Versuch 94) wegen größerer Gitterstörungen die Gitterkonstante leicht aufgeweitet. Johnson und Douglass (34)(Abschnitt 6.7.) beobachteten ebenfalls bei höherem Si-Anteil (max. 25% Si) eine zunehmende Störung der A15-Struktur.

Mit der Besetzung von Si-Plätzen durch Nb-Atome wird die Eindimensionalität der Nb-Ketten gestört, es kommt zu dreidimensionalen Metall-Metall-Verknüpfungen, nach der Theorie sinkt die Sprungtemperatur ab (Abschnitt 3.2.1.). Dieses Problem, zwar geordnete, sogar einphasige A15-Nb_3Si-Phasen gewinnen zu können, was zur Erhöhung von T_c beiträgt, die sich aber zur Stabilisierung mit Nb anreichern und so wieder das T_c reduzieren, konnte bis jetzt mit keiner der in der Literatur beschriebenen Methoden gelöst werden. Auch die in dieser Arbeit bis jetzt beschriebene Methode mit ihren gegebenen apparativen Bedingungen lassen keinen neuen erfolgversprechenden Lösungsweg erkennen. Einen möglichen Ausweg bietet das Eingreifen in den Aufwachsvorgang selbst. Das wird im folgenden mit der Anwendung der Epitaxie beschrieben.

12. Epitaxieversuche

Der Gedanke der Epitaxie ist, wie in Abschnitt 7.1. beschrieben, Keimbildung und Keimwachstum der gewünschten aufwachsenden Struktur durch einen geeigneten Untergrund zu begünstigen. Wird diese Methode auf Nb_3Si übertragen, stellen sich schwierigere Probleme als für epitaktisch gebildetes Nb_3Ge. Nb_3Si in der A15-Struktur wird schwerer zu erhalten sein als sein Nachbar Nb_3Ge.

12.1. Darstellung der Ti_3Au-Substrate

Für das hypothetische A15-Nb_3Si ist eine Gitterkonstante zwischen 5,08 und 5,11 Å zu erwarten. Damit sind der Auswahl eines geeigneten Substrates in der verlangten A15-Struktur enge Grenzen gesetzt. Neben Nb_3Ir (a_o = 5,13 Å)

bietet sich nur noch A15-Ti_3Au als Substrat an. Die Gitterkonstante liegt bei Ti_3Au noch günstiger als bei Nb_3Ir genau in dem gewünschten Bereich: a_o = 5,0974 Å (184). Andere Autoren berichten ähnliche Werte: Duwez und Jordan (185): 5,096 Å, Vielhaber und Luo (186): 5,097 ± 1 Å, Zwicker (187): 5,094 Å, Stolz und Schubert (188): 5,079 Å. Günstig ist auch, daß eine störende Supraleitfähigkeit des Ti_3Au-Substrates entfällt: Vielhaber und Luo (186) stellten bis 0,35 K keine Supraleitfähigkeit fest.

Die Darstellung sollte keine Schwierigkeiten bereiten. Das Phasendiagramm weist Ti_3Au als stabile, bei 1400 °C kongruent schmelzende, stöchiometrische Verbindung ohne Homogenitätsbereich aus (188). Die Versuchsbedingungen müssen deshalb nicht so empfindlich abgestimmt sein wie bei der Darstellung metastabiler Phasen. Es wurde in der Regel bei einem Ar-Druck von 4 x 10^{-3} Torr (5,5 x 10^{-3} mbar) und einer Sputterspannung von 850 V mit einem zusammengesetzten Ti-Au-Target (Abschnitt 9.3.4.) auf ein 800 °C heißes Substrat aus Quarzglas aufgestäubt. Bei 2 h Sputterzeit wurden Schichtdicken von ca. 2000 Å erzielt. Die Schichten waren gut geordnet (scharfe Röntgenreflexe), ein anschließendes Tempern war nicht notwendig.

Die im Versuch 131 gewählte Zusammensetzung am Target (92,3% Ti und 7,7% Au) erbrachte am Substrat fast reines, gut geordnetes Ti_3Au (einige schwache Linien des Pulverdiagramms konnten nicht zugeordnet werden), siehe Tab. 16 in Abschnitt 15.2.. Diese Zusammensetzung des Ti-Au-Targets wurde für alle weiteren Versuche zugrunde gelegt. Für die Gitterkonstante wurde a_o = 5,09$_3$ Å ermittelt. Das entspricht den Literaturwerten.

12.2. Nb-Si-Abscheidungen auf dünnen Ti-Au-Filmen

Für die erste Gruppe von Abscheidungen wurden sehr dünne Ti-Au-Filme (Sputterzeit für Ti/Au 20 min; Schichtdicke ca. 330 Å) als Substrat für die Epitaxie gewählt (Versuch 132 - 143). Die Targetzusammensetzung für das Nb-Si-Target wurde zwischen 75 und 90% Nb variiert. Die

Substrattemperaturen mußten vergleichsweise hoch gewählt werden (zwischen 725 und 820 °C), da die Proben ungeordneter erschienen (diffuse Röntgenreflexe in den Debye-Scherrer-Aufrahmen) als bei nicht epitaktisch aufgewachsenen Nb-Si-Abscheidungen auf Quarzglassubstraten. Auch anschließendes Tempern bei Temperaturen, die etwa 100 °C oberhalb der Substrattemperatur lagen, brachte keine wesentliche Verbesserung in der Kristallinität.

Als Phasen konnten ausschließlich bcc-Nb und α-Nb_5Si_3 identifiziert werden. Die Verteilung dieser beiden Phasen folgt der in Abschnitt 11. beschriebenen Gesetzmäßigkeit. Bei hohen Temperaturen und geringem Nb-Anteil entsteht mehr α-Nb_5Si_3 (Versuch 135 und 138), bei niedrigeren Temperaturen und höherem Nb-Anteil mehr bcc-Nb (Versuch 140 und 142). Insgesamt schien in dieser ganzen Versuchsreihe die Herausbildung definierter Phasen im Vergleich zu nicht-epitaxialen Sputterbedingungen eher erschwert. Eine A15-Struktur konnte überhaupt nicht beobachtet werden, auch ein tetr. Nb_3Si, das in Versuch 138 zu erwarten gewesen wäre, bildete sich nicht.

Offensichtlich reichte die Ti-Au-Schichtdicke nicht aus, eine geordnete, homogene Schicht in der gewünschten A15-Struktur mit einer ausreichenden Orientierung für die nachfolgende Epitaxie herauszubilden. Die in sehr dünnen Schichten unregelmäßig orientierten Kristallite könnten möglicherweise sogar das Wachstum der stabilen bcc-Nb- und α-Nb_5Si_3-Phasen gegenüber normalen Quarzglassubstraten zusätzlich erschwert haben. Auch eine teilweise Durchmischung der Schichten durch Diffusion von Ti und Au in die aufwachsende Nb-Si-Schicht ist bei den hohen verwendeten Substrat- und Tempertemperaturen nicht ausgeschlossen und könnte so zu den beobachteten überdurchschnittlich starken Gitterstörungen geführt haben. Für diese Annahme spricht, daß eine Ti_3Au-Phase in keiner Probe nachgewiesen werden konnte. Diese Versuche brachten keinen Erfolg und wurden zugunsten dickerer Ti_3Au-Substrate aufgegeben.

12.3. Nb-Si-Abscheidungen auf 2000 Å A15-Ti_3Au-Filmen

Die Vermutung, daß die Ti-Au-Schichten der ersten Versuchsserie für ein geordnetes Aufwachsen zu dünn und/oder zu wenig geordnet waren und eine geordnete Herausbildung der Nb-Si-Phasen durch eine Durchmischung mit Ti und Au erschwert wurde, bestätigte sich durch Abscheidungen auf dickeren Ti_3Au-Filmen (Sputterzeit 2 h, Schichtdicke ca. 2000 Å). Die Reproduktion von Versuch 143 mit 330 Å - Ti-Au-Substrat im Versuch 144 mit 2000 Å - Ti_3Au-Substrat bei 730 °C Substrattemperatur, 810 °C Tempertemperatur und der Targetzusammensetzung 80% Nb, 20% Si brachte im Gegensatz zu den diffusen Röntgenreflexen von Versuch 143 ein ganz anderes Bild. Ein geringer Anteil an A15-Ti_3Au und bcc-Nb als Hauptphase konnten identifiziert werden (Tab. 17, Anhang 15.2.). bcc-Nb zeigte scharfe Reflexe, die Halbwertsbreite erreichte in Versuch 144 den geringsten Wert aller in dieser Arbeit identifizierten bcc-Nb-Phasen. 17 weitere Röntgenreflexe konnten nicht zugeordnet werden und gehören wahrscheinlich zu Phasen, die aus einer teilweisen Durchmischung der Ti_3Au-Schicht mit der aufwachsenden Nb-Si-Schicht entstanden sind.

Für die bcc-Nb-Phase wurde eine Gitterkonstante a_o = 3,29 Å bestimmt. Gegenüber dem vorher gefundenen, relativ ungeordneten bcc-Nb mit diffusen Röntgenreflexen bedeutet das eine geringe Schrumpfung der Gitterkonstanten (z.B. Versuch 99: a_o = 3,30 Å), was auf eine bessere Ordnung dieser Phase hinweist.

Um die Durchmischung von Ti_3Au- und Nb-Si-Schicht zu vermeiden, wurden die nächsten Epitaxieversuche bei tieferer Temperatur (670 °C Substrattemperatur, 715 °C Tempertemperatur durchgeführt: Versuch 146 bei einer Targetzusammensetzung von 80% Nb, 20% Si und Versuch 147 bei einer Zusammensetzung von 75% Nb, 25% Si. Die Pulverdaten von Versuch 145 und 147 sind ähnlich und zeigen als Hauptphase eine A15-Phase mit der Gitterkonstanten a_o = 5,09 Å, bcc-Nb feste Lösung sowie geringe Verunreinigungen. Unter Einbeziehung der gefundenen Sprungtemperaturen (Abschnitt

12.4.), der Analysenergebnisse (Abschnitt 13.2.) und der gefundenen Intensitätsunterschiede der Röntgenreflexe (Abschnitt 13.1.) führt eine widerspruchsfreie Deutung der experimentellen Ergebnisse zu einem epitaktisch gebildetem A15-Nb_3Si mit einer Gitterkonstanten a_o = 5,09 Å. Für die genauere Diskussion siehe Abschnitt 13.1.. Damit ist ein A15-Nb_3Si gefunden, das die theoretisch vorausgesagte Gitterkonstante erreicht und somit wesentlich günstigere Voraussetzungen für ein höheres T_c bietet. Offen ist, ob das gefundene A15-Nb_3Si in der stöchiometrischen Zusammensetzung vorliegt.

Ein Vergleich mit den Abscheidungen ohne Epitaxie, bei denen eine A15-Struktur identifiziert werden konnte, zeigt, daß jetzt die A15-Struktur schon bei 70 °C höherer Substrattemperatur auftritt (670 °C bei Epitaxie, 600 °C ohne Epitaxie). Mit der Epitaxie ist es also möglich, den Bildungsbereich der A15-Phase im Nb-Si-Temperatur-Zusammensetzungsdiagramm zu erweitern, was auf eine größere Stabilität der A15-Phase unter Epitaxiebedingungen hindeutet. Nicht gelungen ist es bis jetzt, mit epitaktisch gewachsenem A15-Nb_3Si die Bildung von Konkurrenzphasen zu unterdrücken. Möglicherweise bot die vorgegebene sehr kleine Gitterkonstante hierfür zu ungünstige Bedingungen, so daß die durch Epitaxie erzielte Verringerung der freien Aktivierungsenergie der Keimbildung nicht ausreichte. Abscheidungen bei tieferen Temperaturen als 670 °C wurden nicht durchgeführt, da die dann zunehmende Unordnung der aufwachsenden Phase sich ungünstig auf die Sprungtemperatur auswirken würde.

12.4. Auswertung der gemessenen Sprungtemperaturen

Ähnlich wie in Abschnitt 11.6. wurden von den Epitaxieversuchen nur die wichtigsten Proben mit der resistiven Methode auf Supraleitfähigkeit geprüft (Tab. 10; Abb. 50, Anhang 15.3.).

Tabelle 10: Gemessene Sprungtemperaturen T_c für Proben Nb_xSi auf Ti_3Au-Substraten (vgl. Abb. 50, Anhang 15.3.).

Nr.	Nb-Anteil am Target	einsetzendes T_c	weitere Übergänge	Übergangsbreite ΔT_c	a_o für A15-Nb_3Si
143	80%	8,6 K	-	0,8 K	-
144	80%	9,12 K	-	$\ll$0,1 K	-
146	80%	8,6 K	5,2K 4,3K	4,5 K	5,09 Å
147	75%	9,4 K	8,9 K	1,0 K	5,09 Å

Am einfachsten sind die gefundenen T_c-Werte für Versuch 143 und 144 einzuordnen. In Versuch 143 liegt nach der Debye-Scherrer-Aufnahme fast ausschließlich bcc-Nb feste Lösung vor. Neben Si sind unter Umständen geringe Mengen Ti und Au aus dem Ti_3Au-Substrat zusätzlich im kubischen Gitter gelöst. Erwartungsgemäß wurde eine Sprungtemperatur T_c = 8,6 K gemessen, die den Literaturwerten (Tab. 5 in Abschnitt 5.2.3. und Abb. 24 in Abschnitt 6.6.) entspricht und durch Einlagerungen gegenüber der Sprungtemperatur von reinem Nb (9,3 K) leicht reduziert ist. Der Effekt einer ausbleibenden Supraleitfähigkeit bei tieferen Abscheidungstemperaturen (600 °C bei Versuch 109; Abschnitt 11.6.) tritt also hier - trotz ähnlicher Targetzusammensetzung (85% Nb in Versuch 109, 80% Nb in Versuch 143) - nicht mehr auf. Eine Substrattemperatur von 725 °C und eine Tempertemperatur von 810 °C reichen anscheinend aus, eine für die Supraleitfähigkeit genügende Ordnung des bcc-Gitters zu erzielen.

In Versuch 144 ist die bcc-Nb-Phase besser geordnet und hat eine etwas geringere Gitterkonstante a_o = 3,29 Å. Durch eine weitgehende Durchmischung mit dem 2000 Å dicken Ti_3Au-Untergrund ist es denkbar, daß eine praktisch reine Nb-Phase eingebettet ist in einer Ti-Au-Si-Matrix, die den Hauptteil des normalerweise im Nb-Gitter gelösten Si aufgenommen hat. Ein reines Nb mit möglicherweise geringen Spuren von gelöstem Si steht in Übereinstimmung mit dem gegenüber chemisch reinem Nb nur leicht reduziertem T_c und der extrem scharfen Übergangsbreite.

Komplizierter liegen die Verhältnisse in Versuch 146 und 147: Für Versuch 146 wurden drei T_c-Übergänge gefunden. Der Hauptübergang liegt bei 8,6 K, der am sinnvollsten der auch hier vorhandenen bcc-Nb-Phase zuzuordnen ist. Einer der beiden verbleibenden Übergänge (5,2 K und 4,3 K) ist dann der A15-Phase zuzuordnen. Der dritte übrigbleibende Übergang konnte nicht zugeordnet werden. Die für die A15-Phase gefundene Sprungtemperatur (5,2 bzw. 4,3 K) läge damit im Bereich der für Versuch 94 gemessenen Sprungtemperatur (T_c = 5,0 K). Eine umgekehrte Zuordnung der Sprungtemperatur für Versuch 146 stände in Widerspruch zu den Literaturdaten (Tab. 5, Abschnitt 5.2.3.): bcc-Nb hätte dann ein sehr niedriges T_c von 5,2 bzw. 4,3 K, was wenig sinnvoll erscheint. Kammerdiner und Wu (116) glauben bei ganz ähnlichen Werten ihrer Proben (zwei identifizierte Phasen, bcc-Nb und A15-Nb_3Si, und drei T_c-Übergänge zwischen 4,65 und 8,6 K) der A15-Phase den höchsten T_c-Wert 8,6 K zuordnen zu können. Sie bleiben allerdings auf die Frage nach der Sprungtemperatur für bcc-Nb eine Antwort schuldig.

Für Versuch 147 ist der erste Übergang bei 9,4 K am sinnvollsten der A15-Nb_3Si-Phase zuzuordnen, der zweite Übergang bei 8,9 K dem auch hier vorhandenen bcc-Nb. Eine umgekehrte Zuordnung ist sehr unwahrscheinlich, da dies extrem reines Nb und einen geringen Meßfehler voraussetzen würde (um in den Bereich von 9,3 K zu gelangen). Dies widerspricht aber dem Ergebnis von Versuch 144. Hier wurde für ein besser geordnetes bcc-Nb mit einer im Vergleich zu Versuch 147 viel schärferen Übergangsbreite ($\ll$0,1 K gegenüber 1 K) ein geringeres T_c von 9,12 K erreicht.

Die T_c-Werte für bcc-Nb feste Lösung zeigen, daß ein unterschiedlicher Ordnungsgrad (gemessen an der Schärfe der Röntgenreflexe und an der Gitterkonstanten a_o) sich hier nur wenig auf die Sprungtemperatur auswirkt. Die Phase bcc-Nb feste Lösung in Versuch 143 ist wesentlich ungeordneter als in Versuch 146, die Sprungtemperatur T_c = 8,6 K ist aber gleich. Unempfindlichkeit der Sprungtemperatur gegenüber Gitterstörungen bei Nb wurde ja auch bei Bestrahlungsexperimenten mit Neutronen (75) und Ionen (76) beob-

achtet (Abschnitt 3.2.8.). Die Proben 144, 146 und 147 besitzen geordnete Nb-Phasen mit einer identischen Gitterkonstanten a_o = 3,29 Å. Versuch 144 zeigt mit einem angenommenen geringsten Si-Anteil im bcc-Gitter das höchste T_c, d.h. das im bcc-Gitter aufgenommene Si in der Versuchsreihe 144, 146 und 147 bewirkt keine große Änderung der Gitterkonstanten. Bei geringen Si-Anteilen, die interstitiell gelöst sind, trifft das sicherlich zu (Abschnitt 5.2.2.). Für größere Si-Anteile käme zugleich ein interstitieller und ein Einbau durch Substitution in Frage.

Die zugeordneten T_c-Werte für epitaktisch gewachsenes A15-Nb_3Si (9,4 K und 5,2 bzw. 4,3 K) stehen scheinbar in Widerspruch zu den geringen Gitterkonstanten für beide A15-Phasen. Diese Gitterkonstanten sollten ein höheres T_c erwarten lassen. Einschränkend muß aber gesagt werden, daß neben der Gitterkonstanten der Ordnungsgrad und die Stöchiometrie bei nicht dreidimensional metallisch verknüpftem A15-Nb_3Si eine Rolle spielen. Normalerweise, d.h. wenn die Struktur zu einer größeren Gitterkonstanten ausweichen kann, stabilisiert sich eine metastabile A15-Nb_3X-Struktur durch einen Überschuß an Nb auf X-Plätzen (z.B. für X = Ge in Nb_3Ge). Für X = Si gilt dies in dieser Arbeit für die Proben 94 und 111 (Abschnitt 11.3.3. und 11.6.). Auch der durch Auger-Elektronen-Spektroskopie (Abschnitt 13.2.) für Versuch 111 gefundene geringe Si-Anteil (10,1 At%) steht damit in Übereinstimmung. Ist eine Stabilisierung durch großen Nb-Überschuß und der damit verbundenen Aufweitung des Gitters durch ein vorgegebenes Wirtgitter, das für die aufwachsenden Gastkristalle die Größe der Gitterkonstante a_o festlegt, nicht möglich, wäre eine Stabilisierung durch einen geringeren Nb-Überschuß oder sogar durch einen X-Überschuß denkbar. Die Folge wäre, aufgrund des größeren Anteils an kleinen X-Atomen in der Struktur, eine Kontraktion des A15-Gitters. Durch Auger-Elektronen-Spektroskopie wurde für beide Proben 146 und 147 nur ein verhältnismäßig geringer Si-Anteil (10,8% für Probe 147; max. 9,3% für Probe 146) festgestellt (Abschnitt 13.2.). Dies läßt eher einen geringen Nb-Überschuß in der A15-Phase vermuten, obwohl auch eine stöchiometrische (gestörte) oder Si-reichere Zusammen-

setzung nicht auszuschließen ist, da keine reine A15-Phase, sondern ein Zweiphasengemisch mit bcc-Nb vorliegt. Ein gegenüber den A15-Phasen in Versuch 111 und 94 verringerter Nb-Anteil, d.h. Annäherung an die stöchiometrische Zusammensetzung, steht in Übereinstimmung mit der in Versuch 147 gefundenen größeren Sprungtemperatur: 9,4 K gegenüber 7,5 K in Versuch 111. Daß der Anstieg der Sprungtemperatur so gering ausfällt, muß mit weiteren Fehlern in der A15-Struktur zusammenhängen. Es sind z.B. Platzwechseldefekte (Nb $\longleftrightarrow$ Si) denkbar, die die Spannung in den Nb-Ketten verringern helfen und dadurch die Struktur zusätzlich stabilisieren, aber gleichzeitig die Eindimensionalität der Leiterketten stören und damit T_c senken. Die im Verhältnis zu Versuch 147 abfallende Sprungtemperatur von Versuch 146 bleibt ungeklärt und ist möglicherweise auf Inhomogenitäten der Probe, die sich durch ein Auger-Tiefenprofil feststellen ließen, zurückzuführen (Abschnitt 13.2.).

Die Ergebnisse der Epitaxie zeigen, daß von einer idealen Gitterkonstanten a_o nicht ohne weiteres auf eine ideale Stöchiometrie geschlossen werden darf. Eine metastabile Struktur genießt offensichtlich trotz vorgegebener Gitterkonstante noch einen gewissen Spielraum, durch Nichtstöchiometrie und/oder Gitterfehler in einen weniger geordneten, energetisch günstigeren Zustand auszuweichen.

Zusammengefaßt ist festzustellen, daß mit Versuch 147 für eine A15-Nb_3Si-Phase eine Sprungtemperatur gefunden wurde, die den als Schwelle anzusehenden Wert für reines Nb übertrifft. Die Anwendung der Epitaxie auf die Darstellung von A15-Nb_3Si-Filmen brachte gegenüber dem Wachstum auf normalen Quarzglassubstraten folgende Verbesserungen: Die Gitterkonstante verringerte sich von 5,18 Å auf den idealen Wert von 5,09 Å, der Bildungsbereich der A15-Phase erweiterte sich auf Abscheidungen bei höheren Substrattemperaturen (von 600 auf 670 °C Substrattemperatur), und die Sprungtemperatur erhöhte sich von 7,5 auf 9,4 K. Bei dieser, im Vergleich zu einer erwarteten hohen Sprungtemperatur für stöchiometrisches und gut geordnetes A15-

Nb_3Si von > 25 K relativ geringen Sprungtemperatur, ist zu berücksichtigen, daß bei dem derzeitigen T_c-Rekordhalter A15-Nb_3Ge mit heute 23,1 K zunächst auch ein sehr geringes T_c = 6,9 K gefunden wurde (189). Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen die Brauchbarkeit der Epitaxie für zukünftige Experimente mit dem Ziel einer weiteren Erhöhung der Sprungtemperatur.

13. Untersuchungsmethoden

Die Untersuchung der erhaltenen Nb-Si-Schichten stieß auf folgende Schwierigkeiten:

a. Durch Kathodenzerstäubung sind keine Einkristalle zu erhalten, die abgeschiedenen Phasen sind polykristallin bis amorph. Das schränkt die Möglichkeiten für röntgenographische Untersuchungen stark ein.

b. Die Ausbeuten waren wegen der verlangten besonderen Sputterbedingungen sehr niedrig, auf dem gesamten Quarzglassubstrat etwa 1,8 - 2 mg. Davon mußte der amorphe Teil, der an den unbeheizten Rändern abgeschieden wurde, von vornherein verworfen werden (ca. 1/3 des Materials), ein weiteres Drittel wurde für T_c-Messungen und Auger-Elektronen-Spektroskopie benötigt, der Rest stand für Röntgenuntersuchungen zur Verfügung. In der Regel waren damit zwei Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen möglich.

c. Die geringe Schichtdicke schränkte die in Frage kommenden physikalischen Untersuchungsmethoden zusätzlich ein. (z.B. Untersuchungen mit der Elektronenmikrosonde, Abschnitt 13.3.).

13.1. Pulvermethode

Aufnahmen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren wurden von allen Filmen in Kameras mit einem Durchmesser von 57,3 mm mit Cu-Kα-Strahlung und Ni-Filter angefertigt. Sie dienten der qualitativen Identifizierung der entstandenen Phasen.

Dazu wurde ein Teil des Films mit einem Quarzstab, bei fester anhaftenden Filmen mit einem Diamanten abgekratzt. In der Regel entstand ein feines Pulver, das mühelos in die Glaskapillare ($\varnothing$ = 0,3 mm) eingefüllt werden konnte. Größere Flitter wurden mit einem Diamanten zerrieben.

Ein großes Problem war die starke Mikrokristallinität bei den meisten Proben, es wurden bei tiefen Substrattemperaturen ($\leqslant$ 600 °C) Linienbreiten bis 0,7 mm gemessen. Das schränkte die Möglichkeit einer genauen Bestimmung der Gitterkonstanten stark ein. Auch die versuchsweise Verwendung von großen Pulverkameras mit einem doppelten Durchmesser von 114,6 mm brachte hier keine Verbesserung. Die Gitterkonstanten wurden aus Reflexen mit großem ϑ gemittelt.

Ein zweites Problem war eine relativ starke, bei allen Versuchen vorhandene Streustrahlung. Eine leichte Verbesserung brachte das vorsichtigere Abnehmen des Filmes von den Quarzglassubstraten. Vorher gelangten teilweise vom Substrat abgekratzte Quarzglaspartikel mit in die Kapillare, die eine zusätzliche Streuung der Röntgenstrahlung verursachten. Ni-Folien (0,01 bis 0,03 mm stark) als zusätzliche Filter vor dem Film aufgebracht, brachten keine Verbesserung. Die probeweise Benutzung einer Mo-Kα-Strahlung erschwerte die Trennung eng benachbarter Reflexe und wurde zugunsten der Cu-Kα-Strahlung nicht weiter verwendet.

Zur Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten verwendet man am besten Pulveraufnahmen nach dem Guinier-Verfahren, die sich durch sehr scharfe Linien und gute Trennung auch nahe beieinander liegender Reflexe auszeichnen. Das Verfahren scheiterte aber hier an der zu geringen Probenmenge. Aus diesem Grunde mißlangen ebenfalls Untersuchungen mit dem Diffraktometerzählrohr, wichtige A15-Reflexe genauer zu vermessen.

Die relativen Intensitäten der untersuchten Debye-Scherrer-Reflexe wurden visuell durch Vergleich mit einer Schwärzungstreppe bzw. photometrisch mit einem Microdensitometer 3CS der Firma Joyce/Loebl bestimmt (Abb.

51 - 53, Anhang 15.2.). Zur Auswertung der Microphotometerdiagramme wurden die Flächeninhalte der aufgezeichneten Reflexe als Maß für die relative Intensität mit der "Dreiecks-Näherung" (Fläche = Peakhöhe x Halbwertsbreite) bestimmt. Um einen Vergleich der epitaktisch gewachsenen A15-Phasen zu erleichtern, wurden für die Versuche 131, 146 und 147 die jeweiligen A15-Reflexe auf den intensivsten (2 1 1)-A15-Ti_3Au-Reflex mit einer relativen Intensität I/I_o = 100 bezogen. Hierdurch erscheint der intensivste bcc-Nb-Reflex in Versuch 146 und 147 mit einer relativen Intensität > 100 (Tab. 18, 19 und Abb. 52, 53 im Anhang 15.2.). Die intensive Untergrundschwärzung der Filme sowie die durch eine schlechte Kristallinität der Proben aufgeweiteten Reflexe erschwerten eine genaue Bestimmung der relativen Intensitäten, besonders bei schwachen Reflexen und Reflexen mit großem ϑ. Hier konnten in der Regel die relativen Intensitäten nur als I/I_o = 5, 10 oder 15 geschätzt werden. Die gekrümmten Basislinien in Abb. 51 - 53 rühren von einer sich verändernden Untergrundschwärzung der einzelnen Filme her.

Ein Vergleich der Pulverdaten von Versuch 131 (A15-Ti_3Au-Schicht) (Tab. 16, Abb. 51, Anhang 15.2.) mit Versuch 146 (Tab. 18, Abb. 52, Anhang 15.2.) und 147 (Tab. 19, Abb. 53, Anhang 15.2.) (jeweils Nb-Si-Schicht auf Ti_3Au-Schicht) gestattet einen Aufschluß über den Charakter der auf der Ti_3Au-Schicht aufgewachsenen Nb-Si-Schicht. Die Pulverdaten von Versuch 131 zeigen fast reines A15-Ti_3Au mit der Gitterkonstanten a_o = 5,09 Å. Vier schwache Linien konnten nicht zugeordnet werden (Abschnitt 12.1.). Die Pulverdaten von Versuch 146 und 147 sind ähnlich und lassen sich folgendermaßen interpretieren:

a. Wie in Versuch 131 tritt bei beiden Proben nur <u>eine</u> A15-Phase mit der Gitterkonstanten a_o = 5,09 Å auf. Für ein epitaktisch gebildetes A15-Nb_3Si würde dies eine mit dem Ti_3Au-Wirtgitter identische Gitterkonstante bedeuten.

b. Als zweite Phase ist bei beiden Proben bcc-Nb mit einer Gitterkonstanten a_o = 3,29 Å zu identifizieren.

c. Als Verunreinigungen treten in Versuch 146 zwei schwache Linien auf, die nicht zugeordnet werden konnten. Beide Linien sind identisch mit Linien, die für Versuch 131 ebenfalls nicht zugeordnet werden konnten. Sie sind daher der Ti-Au-Schicht zuzuordnen. In Versuch 147 treten vier weitere schwache Linien auf, von denen eine ebenfalls in Versuch 131 beobachtet wurde.

Aufgrund dieser Daten und unter Hinzuziehung der Analysedaten (Abschnitt 13.2.) und der T_c-Messungen (Abschnitt 12.4) erscheinen folgende denkbare Interpretationsmöglichkeiten als unwahrscheinlich:

a. Die Bildung einer bcc-Nb-Phase mit interstitiell gelöstem Si. Dagegen sprechen die relativ gute Ordnung der bcc-Nb-Phase (kleine Gitterkonstante, scharfe Reflexe) und der hohe Anteil an Si (bei Versuch 147 10,8 At% Si). Dieser Si-Anteil müßte im Gitter gelöst werden, würde aber dann zwangsläufig das Gitter aufweiten. Das wiederum würde die Sprungtemperatur erniedrigen, es entsteht ein Widerspruch zur gefundenen Sprungtemperatur von 9,4 K für Versuch 147.

b. Die Bildung von bcc-Nb_3Si mit einer Gitterkonstanten a_o = 3,29 Å. Dies steht im Widerspruch zu den Literaturdaten: Waterstrat et al. (104) bestimmten für bcc-Nb_3Si eine wesentlich geringere Gitterkonstante a_o = 3,17 Å, für T_c wird in der Literatur 2,8 K angegeben (112) (Abschnitt 5.2.2.).

c. Die Bildung einer neuen, unbekannten Nb-Si-Phase, deren stärkste Röntgenreflexe den nicht indizierten Linien in Versuch 147 zuzuordnen wären. Das würde bedeuten, daß der überwiegende Teil des gefundenen Si-Anteils von 10,8 At% in dieser Phase aufgenommen werden müßte. (Ein geringer Si-Anteil ist als bcc-Nb feste Lösung im bcc-Nb-Gitter gelöst und bewirkt eine leichte Erniedrigung der Sprungtemperatur dieser Phase von 9,3 auf 8,9 K). Zusammen mit dem Nb-Anteil würde aber eine Nb-Si-Phase zu einem %-Anteil entstehen, der mit den geringen gefundenen relativen Intensitäten der nicht indizierten Reflexe in

Widerspruch geraten würde. Zudem erscheint eine Nb-Si-Phase mit einem $T_c > 9,3$ K aus einem Vergleich zu den gemessenen niedrigen Sprungtemperaturen bekannter Nb-Si-Phasen (Tab. 5, Abschnitt 5.2.3.) sehr unwahrscheinlich.

Die gefundenen ϑ-Werte in Versuch 146 und 147 stehen in keinem Widerspruch zur Annahme eines mit gleicher Gitterkonstanten epitaktisch auf der A15-Ti_3Au-Schicht aufgewachsenen A15-Nb_3Si. Der Vergleich der relativen Intensitäten der Röntgenreflexe von Versuch 131 mit den Versuchen 146 und 147 stützt diese Annahme und gestattet zusätzlich eine grobe Abschätzung des %-Anteils an gebildetem A15-Nb_3Si. Der Vergleich muß auf Reflexe mit kleinem ϑ beschränkt bleiben, da bei großem ϑ die Bestimmung der relativen Intensität wegen der Linienverbreiterung zu ungenau wird.

Gegenüber den Intensitätsverhältnissen der intensivsten Reflexe (1 1 0), (2 0 0), (2 1 0) und (2 1 1) in Versuch 131 (Tab. 16, Abb. 51) ändern sich die entsprechenden Intensitätsverhältnisse in Versuch 146 (Tab. 18, Abb. 52 und Versuch 147 (Tab. 19, Abb. 53) in charakteristischer Weise. Qualitativ ist die Zunahme der relativen Intensität des (2 1 0)-Reflexes in Versuch 146 ($I/I_o = 75$) und Versuch 147 ($I/I_o = 83$) gegenüber Versuch 131 ($I/I_o = 66$) und die Abnahme der relativen Intensität des (2 0 0)-Reflexes in Versuch 146 ($I/I_o = 43$ und Versuch 147 ($I/I_o = 38$) gegenüber Versuch 131 ($I/I_o = 44$) festzustellen. Das steht in Übereinstimmung mit durch Überlagerung der A15-Ti_3Au-Reflexe mit den entsprechenden A15-Nb_3Si-Reflexen hervorgerufenen Intensitätsänderungen: Der intensivste A15-Nb_3Si-Reflex ist der (2 1 0)-Reflex mit $I/I_o = 100$, während der (2 0 0)-Reflex mit $I/I_o = 15$ wesentlich schwächer erscheint. Für eine halbquantitative Abschätzung des %-Anteils von A15-Nb_3Si in Versuch 146 und 147 dürfen nicht die relativen Intensitäten einzelner Reflexe, sondern nur die Intensitätsverhältnisse zweier Reflexe miteinander verglichen werden (z.B. (2 1 1) /

(2 1 0)). Bezogen auf die anteilig aus den reinen A15-Phasen sich ergebenden Intensitätsverhältnisse dieser Reflexe läßt sich der %-Anteil von A15-Nb_3Si in Bezug auf A15-Ti_3Au ermitteln. Die relativen Intensitäten für reines A15-Ti_3Au werden aus Versuch 131 (Tab. 16), für A15-Nb_3Si aus der Literatur (Tab. 18 oder 19) entnommen. Dieser Vergleich kann nur eine grobe Abschätzung ergeben, da neben der diskutierten Ungenauigkeit in der Bestimmung der relativen Intensitäten die unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten der verschiedenen Phasen (einschließlich bcc-Nb) nicht berücksichtigt sind, und für A15-Nb_3Si nur Literaturdaten für Nb-reiches "Nb_3Si" mit 21 At% Si vorliegen. Für Versuch 147 errechnet sich so, z.B. durch Vergleich der relativen Intensitäten der (2 1 1) / (2 1 0) - Reflexe nach

$$\frac{100\ (\text{Vers. } 147)}{83\ (\text{Vers. } 147)} = \frac{100\ (\text{Vers. } 131) + x \cdot 34\ (\text{Lit. A15-}Nb_3Si)}{66\ (\text{Vers. } 131) + x \cdot 100\ (\text{Lit. A15-}Nb_3Si)}$$

(x = Bruchteil an Nb_3Si bezogen auf x = 1 für Ti_3Au)

ein A15-Nb_3Si-Anteil von 20 - 25 % (23,5 %), für Versuch 146 ein geringerer Anteil von ca. 10 % (12 % beim Vergleich der relativen Intensitäten der (2 1 1) / (2 1 0) - Reflexe). Umgekehrt nimmt der Anteil an bcc-Nb in Versuch 147 im Vergleich zu Versuch 146 ab: Als intensivster Nb-Reflex errechnet sich für den (1 1 0)-Reflex, bezogen jeweils auf den (2 1 1) - A15-Reflex, in Versuch 146 eine relative Intensität I/I_o = 180 (Tab. 18) und in Versuch 147 eine relative Intensität I/I_o = 150 (Tab. 19). Diese Ergebnisse stehen in qualitativer Übereinstimmung mit den gefundenen Analysedaten für Versuch 146 und 147 (Abschnitt 13.2.). Für Versuch 147 wurde ein Si-Anteil von 10,8 At% ermittelt, für Versuch 146 ein wesentlich geringerer, ungleichmäßig verteilter Si-Anteil, der nur bei vereinzelten Probenbereichen max. 9,3 At% Si erreicht (Abb. 56, Anhang 15.3.).

13.2. Auger-Elektronen-Spektroskopie

Ein ideales Verfahren zur Oberflächenanalyse ist die Auger-Elektronen-Spektroskopie (190)(191). Durch Beschuß der zu untersuchenden Probe mit einem auf 3 - 5 µ fokussierten Elektronenstrahl von 3 - 5 keV werden Elektronen aus kernnahen Bahnen der Atome (z.B. aus der K-Schale) herausgeschlagen. In die entstandene Lücke rückt ein Elektron aus einer Außenschale (z.B. L_1-Schale) nach. Dabei wird ein erheblicher Energiebetrag frei, der ausreicht, ein drittes, sogenanntes Auger-Elektron eines für die Atomart spezifischen Energieinhalts aus einer Außenschale (z.B. L_2-Schale) zu emittieren. Dieses Sekundärelektron wird als KL_1L_2-Auger-Elektron bezeichnet, dessen Energie nur von den Energieniveaus des betreffenden Atoms abhängt und unabhängig von der Energie der ionisierenden Primärelektronen ist. Durch Messung der kinetischen Energie der Auger-Elektronen, die zwischen 20 und 2500 eV betragen kann, läßt sich die Zusammensetzung einer Probe bestimmen. Quantitative Aussagen ergeben sich aus der Ausmessung der differenzierten Signale des Auger-Spektrums. Da die Information über die Zusammensetzung einer Probe aus der Oberfläche zwischen 5 und 20 Å stammt, muß vor der Messung die Filmoberfläche mit einer Sputterkanone von Verunreinigungen gesäubert werden. Tiefenprofile können durch eine schichtweise Zerstäubung der Probe gewonnen werden.

Auger-spektroskopische Untersuchungen konnten nur an den wichtigsten Proben durchgeführt werden, da im Hause kein Auger-Spektrometer zur Verfügung stand. Die Messungen wurden von Physical Electronics Industries ausgeführt. Untersucht wurde vor allem der At%-Anteil der beiden wichtigsten Bestandteile Nb und Si sowie der Verunreinigungen C und O. Bei epitaktisch gewachsenen Proben wurde zusätzlich auf Ti geprüft. Eine Schwierigkeit bei der quantitativen Bestimmung von Si bildete die Überlagerung des intensivsten Si-Peaks bei 1619 eV (KLL-Auger-Übergang) mit einem schwachen Nb-Peak bei 1614 eV. Zur quantitativen Auswertung gelangten schließlich bei Nb ein MNN-Auger-Übergang mit 167 eV, bei Si ein LMM-Übergang mit 92 eV, bei

C ein KLL-Übergang mit 272 eV und bei O ein KLL-Übergang bei 510 eV. Auch bei dem Si-Peak bei 92 eV mußte für die quantitative Auswertung ein kleiner Nb-Peak ausgeblendet werden. Eine weitere Schwierigkeit war die elektrostatische Aufladung einiger Proben: Der Kontakt zwischen Probenoberfläche und Probenhalterung im Auger-Spektrometer reichte hier offensichtlich nicht aus, die durch den Sputtervorgang auf die Probe gelangten Ladungen abzuführen. Bei Probe 94 versagte infolge der Probenaufladung die Messung vollständig. Die Meßergebnisse sind in Tab. 11 zusammengefaßt und werden für jede Probe diskutiert:

Tabelle 11: Ausgedruckte Analysenergebnisse durch Tiefenprofile mit Auger-Elektronen-Spektroskopie.

Nr.	abgestäubte Schicht	Nb At%	Si At%	C At%	O At%	Ti At%
101	Oberfläche	40,6	17,6	16,3	18,4	-
	100 Å	54,9	40,3	3,5	1,3	-
111	800 Å	86,9	10,1	2,0	0,8	-
146	800 Å	96,1	1,3	1,6	0,5	0,5
	1600 Å	85,8	9,3	2,0	0,6	2,3
	2550 Å	92,8	2,1	2,0	0,6	2,5
147	800 Å	85,6	10,8	2,6	1,0	-

Probe 101:
Die Analyse der Probe 101 mit einem maximalen Si-Anteil am Target (60% Nb, 40% Si) zeigte das erwartete Ergebnis. Nach Abtragen der Inhomogenitäten und Verunreinigungen der Oberfläche (Sputterrate 50 Å/min) blieben ab 100 Å Schichttiefe die Analysedaten des Auger-Tiefenprofils etwa konstant (Abb. 54, Anhang 15.3.). Die gefundene Zusammensetzung mit 54,9 At% Nb und 40,3 At% Si entspricht recht gut der Targetzusammensetzung. Die Verunreinigungen C und O werden weiter unten diskutiert.

Probe 111:
Um Aufschluß über die Homogenität der Proben in größeren Schichttiefen zu erlangen, wurden die Nb-Si-Filme mit größerer Sputterrate abgetragen. Das Tiefenprofil von Probe 111 bis ca. 800 Å Tiefe zeigt eine gute Konstanz in der Atomkonzentration der analysierten Elemente (Abb. 55, Anhang 15.3.). Im Verhältnis zur Targetzusammensetzung von 80% Nb und 20% Si wurde wenig Si gefunden: 86,9 At% Nb und 10,1 At% Si. Als Hauptphase wurde durch Pulveraufnahmen bcc-Nb feste Lösung sowie in geringerer Konzentration (Ti_3P)-Nb_3Si und A15-Nb_3Si festgestellt. Es ist wahrscheinlich, daß im bcc-Nb-Gitter nur ein geringer Si-Anteil gelöst ist und ein entsprechend größerer Anteil sich auf die beiden Nb_3Si-Phasen verteilt. Da die Messung über alle Phasen mittelt, kann über den genauen Si-Anteil einer einzelnen Phase keine Aussage getroffen werden.

Probe 146:
Die Analysenergebnisse von Probe 146 sind überraschend. Trotz eines Targetanteils von 20% Si wurde bis 1100 Å Tiefe nur wenig Si gefunden (1,3 At%)(Abb. 56, Anhang 15.3.). Ab 1100 Å stieg der Si-Anteil an und erreichte bei 1600 Å Schichttiefe ein Maximum von 9,3 At% Si, um dann wieder abzunehmen auf ein Minimum von 2,1 At% bei 2550 Å (Tab. 11) Unerwünscht ist auch der schon bei geringen Schichttiefen nachweisbare Ti-Anteil (z.B. bei 1600 Å: 2,3 At%). Ab 2800 Å Schichttiefe stieg der Ti-Anteil erwartungsgemäß - bei gleichzeitiger Abnahme des Nb-Anteils - an, da die Ti_3Au-Wirtfläche erreicht war. Diese Ergebnisse lassen auf Inhomogenitäten in der Probe schließen, die im Debye-Scherrer-Diagramm nicht auftraten, da dort eine relativ größere Substanzmenge untersucht wurde, die Auger-Elektronen-Spektroskopie aber nur eine punktförmige Analyse liefert. Dem entsprechen auch Augermessungen bis 1000 Å Schichttiefe, die von der Probe 146 freundlicherweise im Institut für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich durchgeführt wurden, wo nur an der Probenoberfläche 4 At% Si gefunden wurde. Auf diese Inhomogenitäten ist möglicherweise der im Vergleich zu Versuch 147 relativ schlechte T_c-Wert (ca. 5,2 K) für die A15-Phase zurückzuführen.

Probe 147:
Eine homogene Verteilung von Nb und Si zeigte Probe 147 (Abb. 57, Anhang 15.3.), bei 800 Å Schichttiefe wurden 10,1 At% Si und 86,9 At% Nb gemessen. Ti konnte hier nicht nachgewiesen werden und trat erst nach Abtragen der gesamten Nb-Si-Schicht bei ca. 2800 Å Schichttiefe auf. Der gefundene Si-Anteil ist auch hier, ähnlich wie bei Versuch 111, geringer, als es die Targetzusammensetzung erwarten läßt (Target: 75% Nb, 25% Si). In dieser Probe liegt aber im Unterschied zu Probe 111 neben A15-Nb_3Si keine weitere definierte Nb-Si-Phase vor. Geht man davon aus, daß in der auch in Versuch 147 gefundenen bcc-Nb-Phase ein mit Versuch 111 vergleichbarer Anteil an Si gelöst ist, bleibt für die A15-Nb_3Si-Phase von Versuch 147 ein größerer At%-Anteil an Si. Dem entspricht auch die durch Epitaxie erzwungene kleinere Gitterkonstante a_o und die höhere gemessene Sprungtemperatur (T_c = 9,4 K). Es ist allerdings fraglich, ob bei dem geringen Si-Gesamtanteil in der Probe die stöchiometrische Zusammensetzung 3 : 1 erreicht wurde bzw. sogar ein Si-Überschuß die A15-Struktur stabilisiert hat. (Unverständlich bleiben die Auger-Daten, die in Jülich (vgl. Probe 146) gemessen wurden. Es wurde weder an der Oberfläche noch in der Probe Si gefunden. Das Ergebnis kann hier nicht weiter diskutiert werden und wird nur der Vollständigkeit halber erwähnt).

Faßt man die Ergebnisse der drei analysierten Proben, die eine A15-Nb_3Si-Phase enthalten, zusammen, so ist auffällig, daß die Gesamtzusammensetzung bei allen Proben sehr Nb-reich ist und entsprechend wenig Si enthält (um 10 At% Si). Nimmt der Si-Anteil am Target zu, so ist derselbe Gang zwar auch am Substrat zu beobachten, der Unterschied fällt aber geringer aus (Probe 146: Target 20% Si, Substrat < 9% Si; Probe 147: Target 25% Si, Substrat 10,8% Si). Dies kann mit den empfindlicheren Sputterbedingungen (hoher Gasdruck, zusammengesetztes Sputtergas, geringe Sputterspannung) zusammenhängen, unter denen die A15-Phasen dargestellt wurden. Unter diesen Bedingungen erreicht offensichtlich ein geringerer Si-Anteil das Substrat und/

oder der Haftkoeffizient für Si am Substrat ist geringer als der Haftkoeffizient für Nb. Umgekehrt ergab sich für Versuch 101, der unter normalen Sputterbedingungen durchgeführt wurde (geringer Ar-Druck, hohe Sputterspannung), eine recht gute Übereinstimmung von Target- und Substratzusammensetzung (Target: 60% Nb, 40% Si; Substrat: 54,9% Nb, 40,3% Si). Da die A15-Nb_3Si-Phase in dieser Arbeit nur in Nb-reichen Proben gefunden wurde, ist anzunehmen, daß unter den hier gegebenen Bedingungen die A15-Phase sich nur in Nb-reicher Umgebung (z.B. eingebettet in einer bcc-Nb-Matrix) und/oder als Nb-reiche nichtstöchiometrische Phase stabilisieren kann.

Ein Vergleich der gemessenen Analysedaten mit Literaturdaten ist schwierig, da genaue Analysen spärlich sind und überhaupt keine Auger-Daten vorliegen. Für durch Kathodenzerstäubung dargestellte A15-Nb_3Si-Phasen liegen nur geschätzte Werte vor: Johnson und Douglass (109) schätzten für ihre Probe mit höchstem T_c = 6,9 K einen Si-Anteil von 24 At%, Kammerdiner und Wu (116) gaben für ihre Probe mit höchstem T_c (8,6 K) einen Targetanteil von 95,8% Nb an, Somekh und Evetts (117) arbeiteten mit aus den Elementen zusammengesetzten Targets oder mit Targets aus Nb_3Si-Legierung, gaben aber für ihr Substrat keine Analysedaten an. Für einphasiges A15-Nb_3Si mit höchstem T_c = 8,05 K - abgeschieden durch CVD - ermittelten Kawamura und Tachikawa (118) durch Untersuchungen mit der Elektronenmikrosonde einen Si-Anteil von 10,9 At%. Hammond und Hazra (42) untersuchten ihr A15-Nb_3Si mit höchstem T_c = 9,3 K - abgeschieden durch Elektronenstrahl-Koverdampfung - ebenfalls mit der Elektronenmikrosonde und ermittelten für ein zweiphasiges Gemisch aus bcc-Nb und A15-Nb_3Si 21 At% Si.

Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, ist eine einfache Übertragung der Targetzusammensetzung auf die Substratzusammensetzung nicht möglich, und eine Stabilisierung der A15-Phase geschieht wahrscheinlich bei größeren Nb-Anteilen am Substrat, als z.B. von Johnson und Douglass (109) angenommen wird. Realistisch erscheint der von Kawamura

und Tachikawa (118) gefundene Si-Anteil von 10,9 At% , da es sich hier um einphasiges Material handelt.

In allen Proben wurden relativ konstante Anteile an Verunreinigungen von C und O gefunden: C 1,6 - 3,5 At%; O 0,6 - 1,3 At%. Der Kohlenstoff stammt möglicherweise aus dem Pumpenöl der Vorpumpe und zeugt von der großen Reaktivität des Nb. Zunächst erscheinen die C- und O-Anteile verhältnismäßig hoch, aber ein Vergleich z.B. mit Verunreinigungen in Nb_3Ge-Filmen mit hohen Sprungtemperaturen lassen die in dieser Arbeit dargestellten Filme überdurchschnittlich rein erscheinen. (Gemessene Verunreinigungen für Nb-Si-Filme aus Literaturdaten liegen nicht vor). Gavaler et al. (137) bestimmten in ihren Nb_3Ge-Filmen ($T_c > 22K$) durch eine Kernrückstreutechnik ("nuclear backscattering analysis") eine relativ hohe Sauerstoffverunreinigung von 0,2 - 0,5 Atome Sauerstoff/Nb_3Ge-Einheit. Testardi et al. (52) bestimmten mit derselben Methode in ihren Nb_3Ge-Filmen (T_c = 18,6 K) einen C-Anteil von 5,2 At% und einen O-Anteil von 1,5 At%. Alle Filme sind in hochreinen Ultrahochvakuumapparaturen dargestellt worden, die trotzdem gefundenen Verunreinigungen zeigen die Empfindlichkeit aufgestäubter Filme gegenüber geringsten Restverunreinigungen.

13.3. Elektronenmikrosonde

Ein oft verwendetes Verfahren zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung kleiner Proben (bis zur Größenordnung von 1 µ) bietet die Elektronenmikrosonde. Ein auf ca. 1 µ fokussierter Elektronenstrahl trifft auf diejenige Stelle der Probenoberfläche, deren Zusammensetzung analysiert werden soll. Die von den Elektronen getroffene Probe sendet ein Röntgenspektrum aus, das charakteristisch für die in der Probe vorliegenden Elemente ist. Die Konzentration dieser Elemente kann man durch die Analyse des Röntgenspektrums mit einer Genauigkeit von 1% ermitteln. Zwei Nachteile bestehen bei dieser Methode:

- Die Eindringtiefe des Elektronenstrahls beträgt ca. 10000 Å, bei dünneren Filmen wird der Untergrund mitge-

messen, quantitative Aussagen sind dann ohne komplizierte Rechenverfahren nur bei Vergleich mit geeichten Proben gleicher Schichtdicke möglich.
- Bei älteren Geräten werden quantitative Aussagen bei leichten Elementen (1. und 2. Periode) sehr ungenau.

Um die in dieser Arbeit dargestellten Filme untersuchen zu können, mußten mehrere Voraussetzungen geschaffen werden: Die Substrate durften kein Si enthalten, zu untersuchende exemplarische Proben wurden daher auf Al_2O_3-Einkristallsubstraten aufgestäubt (Versuch 113, 114 und 116). Für mögliche quantitative Aussagen wurden je eine reine Nb-Probe (Schichtdicke 4300 Å, Versuch 114) und eine reine Si-Probe (Schichtdicke 5800 Å, Versuch 116) angefertigt. Da die Schichtdicken unterschiedlich zur zu untersuchenden Probe (Schichtdicke 2900 Å) ausfielen, mißlang eine quantitative Bestimmung. Für Nb konnte durch ein "Scanning" zumindest qualitativ eine homogene Verteilung auf dem Substrat festgestellt werden. Der Nachweis von Si mißlang wegen eines Geräteschadens.

14. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung von supraleitendem Nb_3Si in der A15-Struktur (Cr_3Si-Typ). Bei der Suche nach neuen supraleitenden Verbindungen mit hohem T_c (> 20 K) konzentrierte sich in den letzten Jahren das Interesse besonders auf A15-Nb_3Si, von dem, wenn seine Darstellung stöchiometrisch, einphasig und gut geordnet gelingt, ein $T_c > 25$ K zu erwarten ist. Perspektivisch wäre damit in der Technik ein Ersatz des heute verwendeten flüssigen Heliums als Kühlmittel durch den bei 21 K siedenden Wasserstoff in den Bereich der Möglichkeit gerückt. Die Darstellung von Nb_3Si in der A15-Struktur umfaßt zwei Hauptaspekte:

a. Die Bedingungen, die durch den A15-Strukturtyp vorgegeben sind und
b. die Probleme, die speziell das Nb-Si-System aufwirft.

zu a.:

Herausragendes Strukturmerkmal in der A15-Struktur sind die orthogonalen Ketten (Abb. 1 in Abschnitt 3.1.). Von der Theorie wird die Supraleitung in A15-Nb_3X-Verbindungen auf die d-Elektronen des Übergangsmetalls Nb in den Nb-Ketten zurückgeführt. In einer perfekt geordneten, stöchiometrischen Struktur Nb_3X sind diese d-Elektronen entlang der linearen Nb-Ketten lokalisiert und geben diesen einen pseudo-eindimensionalen Charakter. Diese Eindimensionalität ist verantwortlich für die hohe Sprungtemperatur dieser Verbindungen (Abschnitt 3.2.1.). Als eine Bedingung für hohes T_c sind bei der Darstellung Nichtstöchiometrien und Gitterfehler möglichst zu vermeiden, da die damit verbundene Störung der Leiterketten ein Absinken der Sprungtemperatur zur Folge hat.

Für ein hohes T_c bei A15-Verbindungen muß aber noch eine weitere Bedingung erfüllt sein: In einer geordneten Struktur A_3B sollten die Abstände zwischen den A-Atomen entlang der Ketten möglichst gering sein (Abschnitt 3.2.5.). Dies wird erreicht durch ein Atomradienverhältnis $r_A/r_B > 1$ (Abschnitt 3.2.4.). Bei einem Radienverhältnis zwischen 0,9 und 1 sind die A15-Strukturen thermodynamisch stabil (z.B. Nb_3Sn, $r_A/r_B = 0{,}93$; $T_c = 18{,}3$ K) Nb_3Ge ist schon metastabil mit $r_A/r_B = 1{,}06$; $T_c = 23{,}1$ K. Nb_3Si hat ein geschätztes Radienverhältnis $r_A/r_B = 1{,}10$ und erreicht damit die für A15-Strukturen kritische Höchstgrenze. Allerdings wäre durch das kleine Si-Atom eine größtmögliche Stauchung der Nb-Ketten zu erzielen. Die damit verbundene Metastabilität der Struktur berührt den zweiten Aspekt:

zu b.:

Von allen heute bekannten A15-Phasen ist A15-Nb_3Si sicher die am wenigsten stabile. Wegen der großen Metastabilität stößt man immer wieder auf dieselben grundsätzlichen Schwierigkeiten, die A15-Phase stöchiometrisch und gut geordnet zu erhalten.

Mit normalen, thermodynamisch kontrollierten Gleichgewichtsprozessen (z.B. Schmelzmetallurgie) ist Nb_3Si nicht zu gewinnen. Im Phasendiagramm (Abb. 19 in Abschnitt 5.1.) tritt Nb_3Si in der A15-Struktur überhaupt nicht auf. Die thermodynamisch stabilen Nb-reichen Phasen im Nb-Si-System spielen als mögliche Konkurrenzreaktionen bei der Darstellung von A15-Nb_3Si eine wichtige Rolle, es sind dies bcc-Nb feste Lösung, α-Nb_5Si_3 und das tetragonale Nb_3Si in der Ti_3P-Struktur. Durch kinetisch kontrollierte Nichtgleichgewichtsprozesse sollte die Bildung dieser thermodynamisch stabilen Konkurrenzphasen möglichst weitgehend zugunsten der metastabilen A15-Nb_3Si-Phase unterdrückt werden. Eine Reihe von Verfahren sind in der Literatur beschrieben worden (Abschnitt 6.1. - 6.5.).

Der entscheidende experimentelle Durchbruch zu hohen T_c -Werten ist bis jetzt noch nicht gelungen, die aus der Literatur bekannten Sprungtemperaturen liegen zwar höher als die der bekannten stabilen Konkurrenzphasen (Tab. 5 in Abschnitt 5.2.3.), aber erst in einem Fall konnte mit einer definierten A15-Nb_3Si-Phase der Bereich von 9,3 K für reines Nb überschritten werden (Tab. 7 in Abschnitt 6.6.).

Als eine günstige Methode für die Darstellung supraleitender, metastabiler Filme bietet sich die Kathodenzerstäubung (engl. "sputtering") an. In dieser Arbeit gelangte ein spezielles System zur Anwendung: Das Plasma brennt als, durch Hochfrequenz induzierte, elektrodenlose Ringentladung, aus dem die Edelgasionen mit einer angelegten Hilfsspannung (Sputterspannung) gegen das zu zerstäubende Target beschleunigt werden (Abschnitt 9.3.).

Mit dieser Methode können kinetische Kontrolle - das Auftreffen der vom Target abgestäubten Atome auf dem Substrat entspricht einem schnellen Abschreckvorgang (Abb. 22 in Abschnitt 6.5.), durch den metastabile Strukturen abgefangen werden können - und thermodynamische Kontrolle - das Substrat kann beheizt werden, die Oberflächenbeweglichkeit der am Substrat auftreffenden Atome wird erhöht, sie können zu den für das Wachstum geordneter Strukturen notwendigen Plätzen wandern - weitgehend miteinander variiert werden.

Für die Darstellung empfindlicher metastabiler supraleitender Filme hat sich der normale Sputterprozeß bei geringen Drücken ($1{,}3 \times 10^{-3}$ mbar; 10^{-3} Torr) und hohen Sputterspannungen (mehrere kV) als nicht ausreichend erwiesen (Abschnitt 10.2.). Ein Teil der am Substrat auftreffenden Partikel ist zu energiereich (10 - 20 eV) und zerstört die sich dort herausbildende metastabile Struktur wieder. Die Sputterparameter wurden entsprechend den geforderten empfindlicheren Bedingungen verändert: höchst möglicher Druck ($1{,}3 \times 10^{-2}$ mbar; 10^{-2} Torr), geringe Sputterspannung (850 V) und ein zusammengesetztes Sputtergas aus Ar und Kr. Dadurch verringert sich der Anteil energiereicher Partikel, die am Substrat auftreffen. Zusätzlich galt es, die zur Kontrolle des Sputtervorganges weiter notwendigen Parameter (Hochfrequenzleistung, Gaszufuhr, Substratheizung, Getter zur Reinigung von Restgasen während des Sputterns) aufeinander abzustimmen und sie beherrschen zu lernen.

Als wichtigste Parameter für den zu untersuchenden Existenzbereich aufgestäubter A15-Nb_3Si-Filme waren die Substrattemperatur und die Targetzusammensetzung zu variieren. Das Target wurde aus konzentrisch zusammengesetzten Nb- und Si-Scheiben für einen Bereich von 90% Nb, 10% Si bis 60% Nb, 40% Si zusammengesetzt. Das Substrat bestand aus Quarzglas, das mit einem Nb-Blech als Widerstandsheizung beheizt werden konnte. Für die Substrattemperatur wurde der Bereich zwischen 500 und 1020 °C untersucht.

Bei normalen Sputterbedingungen konnten zunächst drei verschiedene Nb-Si-Phasen identifiziert werden: bcc-Nb, α-Nb_5Si_3 und tetragonales Nb_3Si. Am häufigsten traten die beiden in dem gewählten Temperaturbereich thermodynamisch stabilen Phasen bcc-Nb und α-Nb_5Si_3 auf: Bei hohen Temperaturen und geringem Nb-Anteil am Target erwartungsgemäß hauptsächlich gut geordnetes Nb_5Si_3 (im Pulverdiagramm scharfe Röntgenreflexe). Bei erniedrigten Temperaturen wuchs der Anteil an bcc-Nb feste Lösung, d.h. ein größer werdender Si-Anteil wurde interstitiell oder über Platzwechseldefekte im Nb-Gitter gelöst. Die gefundenen Phasen wurden

in ein Temperatur-Zusammensetzungs-Diagramm eingetragen (Abb. 46 in Abschnitt 11.3.1.). Das daraus gewonnene Nichtgleichgewichts-"Zustandsdiagramm" (Abb. 47 in Abschnitt 11.4.) zeigt sehr schön die Quench- (= Abschreck-) wirkung des Sputterprozesses. Oberhalb 1000 °C geht das Diagramm in das normale thermodynamische Gleichgewichtsdiagramm über. Bei tieferen Temperaturen verschieben sich mehr und mehr die Phasengrenzen: besonders für die α-Phase (bcc-Nb) nimmt mit zunehmender Quenchwirkung (entsprechend der auch in der Schmelzmetallurgie durch schnelles Abschrecken zu erzielenden Wirkung) die Löslichkeit an Si zu. So findet man zum Teil bei einer Targetzusammensetzung von 65% Nb bei 600 °C Substrattemperatur noch fast ausschließlich bcc-Nb feste Lösung.

Für das bei den untersuchten Temperaturen metastabile tetragonale Nb_3Si wurde ein erheblich kleinerer Existenzbereich gefunden, der erwartungsgemäß bei niedrigen Substrattemperaturen (< 850 °C), entsprechend einer stärkeren kinetischen Kontrolle auftrat. Bei Temperaturen < 700 °C wurden die Proben zunehmend mikrokristalliner, die Röntgenreflexe wurden so diffus, daß definierbare Strukturen kaum noch zu identifizieren waren.

Um eine A15-Phase fassen zu können, mußte die Substrattemperatur noch weiter abgesenkt werden. Das begünstigt die kinetische Kontrolle, verhindert aber gleichzeitig die Herausbildung geordneter Strukturen: Der Film wird "quasiamorph". Diese zwischen 500 und 650 °C abgeschiedenen Proben mußten für 2 h bei 750 °C getempert werden, um mögliche gebildete A15-Kristallite zu einer geordneten Struktur zu vergrößern. Dies führte erstmals zu A15-Phasen (bei 600 °C Substrattemperatur, 750 °C Tempertemperatur und einer Targetzusammensetzung von 75% bzw. 80% Nb). Die gefundenen Gitterkonstanten für die A15-Phasen lagen mit 5,19 bzw. 5,18 Å weit über dem idealen Wert von 5,08 - 5,11 Å. Als konkurrierende Phasen traten jeweils als Hauptphase bcc-Nb feste Lösung und etwas α-Nb_5Si_3 und tetr. Nb_3Si auf.

Aus den großen Gitterkonstanten für die gefundenen A15-Strukturen ist abzulesen, daß diese Nb_3Si-Phasen sich vermutlich durch eine zusätzliche Einlagerung von Nb auf Si-Plätzen stabilisiert haben. Mit 80% Nb-Targetanteil scheint ein optimaler Wert erreicht, bei dieser Zusammensetzung war der Film besser geordnet als bei 75% Nb-Anteil und zeigte ein höheres T_c: 7,5 K gegenüber 5,3 K bei 75% Nb (Tab. 9, Abschnitt 11.6.; Abb. 50, Abschnitt 15.3.). Kurz ausgedrückt waren die gefundenen A15-Proben relativ ungeordnet, die geringen Sprungtemperaturen erklären sich aus Gitterdefekten und Störungen der eindimensionalen Leiterketten.

Die bis hier angewandten apparativen Methoden entsprechen etwa den Bedingungen, unter denen das dem Nb_3Si benachbarte Nb_3Ge mit hohen Sprungtemperaturen (> 20 K) von verschiedenen Arbeitsgruppen gewonnen werden konnte. Bei A15-Nb_3Si gelang dies nicht, die Struktur stabilisierte sich durch Stöchiometrieabweichung und Gitterfehler, die Sprungtemperatur blieb auf niedrigem Niveau. Das zeigt den deutlichen Unterschied in der Stabilität zwischen Nb_3Ge und Nb_3Si.

Der erstmals von Testardi et al. (131) entwickelte Gedanke einer notwendigen kinetischen Kontrolle bei der Bildung metastabiler supraleitender A15-Phasen konnte in dieser Arbeit auch für die Darstellung von A15-Nb_3Si genutzt werden. Im Unterschied zu den allgemeinen Überlegungen von Testardi et al. stellte sich jedoch heraus, daß die niedrigste Aktivierungsenergie nicht bei der A15-Phase, sondern bei bcc-Nb feste Lösung auftrat. Das in dieser Arbeit entwickelte Energieprofil für A15-Nb_3Si und seine Konkurrenzphasen (Abb. 49 in Abschnitt 11.5.) zeigt, daß der eingeschlagene Weg zunehmender kinetischer Kontrolle zwar die Bildung von A15-Nb_3Si gegenüber (Ti_3P)-Nb_3Si und α-Nb_5Si_3 begünstigt, aber nicht die Bildung von bcc-Nb feste Lösung verhindern kann. Bei den tiefsten untersuchten Substrattemperaturen (500 °C), die zugleich eine geringe Aktivierungsenergie der Keimbildung an der Substrat-

oberfläche bedingen, wurde in dieser Arbeit fast ausschließlich bcc-Nb feste Lösung gefunden. Damit stößt die hier beschriebene Methode an eine prinzipielle Grenze.

Einen Ausweg bietet das Eingreifen in den Keimbildungsprozeß durch orientierte Verwachsung von einem geeigneten Substrat (Wirt) und dem gewünschten Gastkristall. Dieses epitaktische Aufwachsen (Abschitt 7.1.) verringert die Keimbildungsarbeit der sich auf der Wirtfläche bildenden Kristallite und verringert so die verlangte Aktivierungsenergie zur Herausbildung einer definierten Phase. Gelingt dies spezifisch für A15-Kristallite, so könnte möglicherweise die Aktivierungsenergie der A15-Phase unter den Wert für bcc-Nb feste Lösung gesenkt werden. Damit wäre mit geeigneter kinetischer Kontrolle durch Epitaxie der Weg zu einphasigem A15-Nb_3Si frei.

Für ein ideales A15-Nb_3Si wird eine Gitterkonstante a_o zwischen 5,08 und 5,11 Å erwartet. Die Gitterkonstante eines für Epitaxie bei Nb_3Si geeigneten Wirtkristalls sollte in diesem Bereich liegen. In dieser Arbeit wurden erstmals durch Epitaxie polykristalline (aber keine einphasigen) A15-Nb_3Si-Filme erzeugt.

Als Substrate eigneten sich am besten aufgestäubte, 2000 Å starke Ti_3Au-Filme mit einer Gitterkonstanten a_o = 5,09 Å. Der Targetwechsel für das sich anschließende Zerstäuben von Nb und Si wurde unter Vakuum vorgenommen, um eine Belegung der A15-Ti_3Au-Wirtfläche mit Fremdgaspartikeln weitgehend zu verhindern.

Von einem Nb-Si-Film, der auf die A15-Ti_3Au-Wirtfläche bei 670 °C Substrattemperatur und einer Targetzusammensetzung von 75% Nb und 25% Si aufgestäubt und anschließend bei 715 °C getempert wurde, konnte ein maximales T_c von 9,4 K gemessen werden. Als Phasen konnten neben geringen Verunreinigungen bcc-Nb feste Lösung und eine A15-Phase mit einer Gitterkonstanten a_o = 5,09 Å identifiziert werden. Da in dieser Arbeit für ein reineres und besser geordnetes bcc-Nb als das in diesem Film vorliegende ein T_c = 9,12 K gemessen wurde, scheidet die Zuordnung von

9,4 K zur hier identifizierten bcc-Nb-Phase aus. In der Probe wurden 10,8 At% Si gefunden. Eine unbekannte Nb-Si-Phase, die diesen Si-Anteil aufnehmen müßte und die den Reflexen der Verunreinigung zugeordnet werden könnte, scheint wegen der geringen relativen Intensitäten dieser Reflexe und den Kenntnissen über die Sprungtemperaturen bekannter Nb-Si-Phasen sehr unwahrscheinlich. Widerspruchsfrei zur gefundenen Sprungtemperatur und den vorliegenden Röntgendaten ist die Annahme einer epitaktisch auf dem A15-Ti_3Au-Wirt aufgewachsenen A15-Nb_3Si-Phase. Dies steht zusätzlich in Übereinstimmung mit den gefundenen Intensitätsunterschieden der Röntgenreflexe einer Nb_3Si-Ti_3Au-Schicht gegenüber einer reinen A15-Ti_3Au-Schicht. Damit ist mit einer A15-Nb_3Si-Phase der T_c-Wert von reinem Nb überschritten. Für das als zweite Phase gefundene bcc-Nb feste Lösung konnte ein T_c = 8,9 K zugeordnet werden.

Daß trotz der optimalen Gitterkonstanten nur ein verhältnismäßig geringes T_c gefunden wurde, überrascht zunächst. Eine Stabilisierung der epitaktisch gewachsenen A15-Strukturen durch einen großen Überschuß an Nb ist wegen der vorgegebenen kleinen Gitterkonstanten nicht möglich. Denkbar ist ein geringerer Nb-Überschuß oder ein Si-Überschuß in der A15-Struktur, was in unterschiedlichem Ausmaß zu einer Kontraktion des Gitters führen würde. Der in den Proben, die epitaktisch gewachsenes Nb_3Si enthalten, durch Auger-Elektronen-Spektroskopie nachgewiesene geringe Si-Anteil (ca. 10 At%) (s.u.)läßt hier eher einen geringen Nb-Überschuß im A15-Gitter vermuten. Ein gegenüber nicht-epitaktisch gewachsenen A15-Phasen (mit größerem Nb-Anteil und größerer Gitterkonstante a_o) verringerter Nb-Anteil, d.h. Annäherung an die stöchiometrische Zusammensetzung, steht auch in Übereinstimmung mit der gefundenen größeren Sprungtemperatur: 9,4 K gegenüber 7,5 K. Daß der Anstieg der Sprungtemperatur so gering ausfällt, muß mit zusätzlichen Fehlern in der A15-Struktur zusammenhängen. Es sind z.B. Platzwechseldefekte denkbar, die die Struktur stabilisieren helfen, aber gleichzeitig die eindimensionalen Leiterketten stören und damit die Sprungtemperatur senken. Die besonders schlechte

Sprungtemperatur der Probe bei 80% Nb-Targetanteil ist vermutlich auf Inhomogenitäten der Probe zurückzuführen. (Abschnitt 13.2.).

Die qualitative und quantitative Analyse der Filme stieß auf große Schwierigkeiten:

- Durch Kathodenzerstäubung sind keine Einkristalle zu erhalten, die abgeschiedenen Phasen sind mehrphasig und in der Regel polykristallin bis amorph,
- die verfügbaren Ausbeuten am Substrat waren sehr gering (ca. 2 mg), wovon wiederum nur ein kleiner Teil für analytische Untersuchungen zu Verfügung stand.

Recht gut bewährten sich einfache Pulvermethoden nach dem Debye-Scherrer-Verfahren. Guinier-Verfahren und Untersuchungen am Zählrohr scheiterten wegen zu geringer Substanzmengen. An weiteren physikalischen Methoden wurde die Elektronenmikrosonde und besonders die Auger-Elektronen-Spektroskopie eingesetzt. Mit der Elektronenmikrosonde war wegen der großen Eindringtiefe des Elektronenstrahls, der bis in den Substratuntergrund reichte, nur eine geringe Information über die Homogenität der Schichten zu erhalten.

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie (Abschnitt 13.2.) erwies sich als gut geeignet, die qualitative und quantitative Zusammensetzung ausgewählter Nb-Si-Filme zu bestimmen. Durch Tiefenprofile (schichtweises Abstäuben der zu analysierenden Filmoberfläche) konnte auch die Zusammensetzung in verschiedenen Schichttiefen ermittelt werden. Für Filme, die unter normalen Sputterbedingungen hergestellt wurden (geringer Ar-Druck, hohe Sputterspannung), ergab sich eine recht gute Übereinstimmung von Target- und Substratzusammensetzung (z.B. Targetzusammensetzung: 60% Nb und 40% Si, durch Auger gefundene Substratzusammensetzung 54,9% Nb und 40,3 % Si; Tab. 11 in Abschnitt 13.2.). Ein etwas anderes Bild ergab sich für die analysierten Proben mit A15-Phasen. Diese Proben wurden alle unter empfindlicheren Sputterbedingungen (hoher Gasdruck, zusammengesetztes Sputtergas, geringe Sputterspannung) dargestellt. Hier wurde ein gegenüber der Targetzusammensetzung verringerter Si-Anteil

am Substrat gefunden (z.B. Targetzusammensetzung 75% Nb und 25% Si, gefundene Substratzusammensetzung 85,6% Nb und 10,8% Si), d.h. unter diesen Bedingungen erreichte ein geringerer Si-Anteil das Substrat und/oder der Haftkoeffizient für Si am Substrat war geringer als der Haftkoeffizient für Nb. Da die A15-Nb_3Si-Phase in dieser Arbeit nur in Nb-reichen Proben gefunden wurde, ist anzunehmen, daß unter den hier gegebenen Bedingungen die A15-Phase sich nur in Nb-reicher Umgebung (z.B. eingebettet in einer bcc-Nb-Matrix) und/oder als Nb-reiche nichtstöchiometrische Phase stabilisieren kann. Als Verunreinigungen wurden C zwischen 1,3 und 3,5 At% und O zwischen 0,6 und 1,3 At% bestimmt, was im Vergleich zu den Literaturdaten bei aufgestäubten Nb_3Ge-Filmen (für Nb_3Si-Filme liegen keine Daten vor) als überdurchschnittlich wenig erscheint.

Ausblick:

Wie ein Vergleich mit den in Tabelle 7 (Abschnitt 6.6.) aufgeführten aus der Literatur bekannten Sprungtemperaturen für A15-Nb_3Si zeigt, konnte zwar ein T_c-Wert im oberen Drittel erreicht werden, ein Durchbruch deutlich über 9 K gelang aber noch nicht.

Die Probleme, die sich bei der Darstellung von A15-Nb_3Si stellen, sind jetzt allerdings wesentlich klarer zu erkennen. Klassische Sputtermethoden versagen, ein stöchiometrisches Nb_3Si zu stabilisieren. Die Struktur weicht zu Nb-reicheren Zusammensetzungen aus. Eine erfolgversprechende Abhilfe schafft die Anwendung der Epitaxie, die dabei auftretenden Schwierigkeiten werden aber noch nicht vollständig beherrscht. Die ideale Gitterkonstante konnte zwar erreicht werden, wahrscheinlich stabilisierte sich die Struktur aber weiterhin durch Nichtstöchiometrie und Gitterfehler. Die Aufgabe weiterer Untersuchungen wird, unter Anwendung der Epitaxie, sein, bei einer idealen Gitterkonstanten Stöchiometrieabweichungen und damit zusammenhängende Gitterfehler möglichst zu vermeiden. Die Epitaxie gewährt dabei durch günstigere energetische Bedingungen für das aufwachsende Nb_3Si einen breiteren Spielraum für die

Variation der Versuchsparameter. Insbesondere wird zu untersuchen sein, ob durch eine Variation der Gitterkonstanten des Wirtgitters bei Epitaxieversuchen oder durch einen gezielten Einbau von Verunreinigungen (O_2 oder N_2), wie es Somekh und Evetts (117) vermuten, die A15-Phase mit höherer Sprungtemperatur gewonnen werden kann.

Zusammengefaßt erscheint ein A15-Nb_3Si mit hoher Sprungtemperatur (> 25 K) als erreichbares Ziel, zumal die Sprungtemperatur des derzeitigen Rekordhaltes Nb_3Ge mit 23,1 K noch 1963 gleichfalls recht niedrig bei 6,9 K lag (189). Die Lösung dieser Aufgabe überstieg allerdings die Möglichkeiten dieser Arbeit.

Der Vergleich zwischen dem beträchtlichen Aufwand, mit dem in den letzten Jahrzehnten die Erforschung von bekannten und neuen Verbindungen mit höchsten Sprungtemperaturen betrieben wurde, und den relativ bescheidenen Ergebnissen (von 1953 bis heute konnte die jeweils beste bekannte Sprungtemperatur nur um 6 K - von 17,1 K für V_3Si auf ~ 23 K für Nb_3Ge - angehoben werden) zeigt aber, daß auch in Zukunft spektakuläre Erfolge kaum zu erwarten sind. Der Supraleiter bei Raumtemperatur erscheint aus heutiger Sicht wohl als reine Utopie.

15. Anhang

15.1. Daten der einzelnen Sputterversuche
Tabelle 8 (S. 158 - 161)

15.2. Pulverdaten
Tabelle 12 - 19 (S. 162 - 171)

Microphotometerdiagramme
Abb. 51 - 53 (S. 172 - 174)

15.3. T_c-Messungen
Abb. 50 (S. 175)

Tiefenprofile durch Auger-Elektronen-Spektroskopie
Abb. 54 - 57 (S. 176 - 179)

15.4. Ausgangsmaterialien und eingesetzte Geräte
(S. 180)

Tabelle 8: Daten der einzelnen Sputterversuche

Nr.	Targetzusammensetzung	Substrattemp.(°C)	Hochsp. (V)	Ar-Druck (Torr)	Kr-Druck (Torr)	Sputterzeit (min), Vor-	Haupt-	Tempern 120 min	identifizierte Phasen
5	Ta	-	120	10^{-2}	-	-	20	-	Ta
8	W	-	50	$8{,}6\times10^{-3}$	-	-	40	-	W
12	B	-	850	$2{,}0\times10^{-3}$	-	-	15	-	-
13	B	940	1000	$4{,}3\times10^{-3}$	-	-	40	-	-
21	B	1070	750	$4{,}3\times10^{-3}$	-	-	75	-	-
24	50%Nb, 50%Si	750	900	$7{,}8\times10^{-3}$	-	-	75	-	-
25	50%Nb, 50%Si	750	800	$4{,}5\times10^{-3}$	-	-	90	-	-
28	50%Nb, 50%Si	420	800	$5{,}0\times10^{-3}$	-	-	160	-	"Nb_xO"
35	Nb	600	1000	$2{,}0\times10^{-3}$	-	-	195	-	Nb, Nb_4N_3
37	Nb	500	950	$7{,}6\times10^{-3}$	-	-	120	-	Nb, Nb_xN
59	Nb	870	1350	$3{,}0\times10^{-3}$	-	25	120	-	Nb
60	61,6%Nb 38,4%Si	875	1300	$3{,}0\times10^{-3}$	-	12	120	-	Nb_5Si_3, Nb
61	65%Nb, 35%Si	970	1300	$2{,}6\times10^{-3}$	-	16	120	-	Nb_5Si_3, Nb
63	65%Nb, 35%Si	1020	1300	$2{,}8\times10^{-3}$	-	-	130	-	Nb_5Si_3
65	65%Nb, 35%Si	755	1500	$3{,}0\times10^{-3}$	-	60	105	-	Nb, Nb_5Si_3
66	62,5%Nb 38,4%Si	840	1500	$3{,}0\times10^{-3}$	-	60	120	-	Nb
68	61,6%Nb 38,4%Si	830	1750	$2{,}9\times10^{-3}$	-	60	120	-	Nb_5Si_3
70	80%Nb, 20%Si	920	1550	$3{,}0\times10^{-3}$	-	60	105	-	Nb, Nb_5Si_3
72	80%Nb, 20%Si	850	1600	$3{,}4\times10^{-3}$	-	60	120	-	Nb, Nb_5Si_3
73	77,5%Nb 22,5%Si	760	1500	$3{,}0\times10^{-3}$	-	60	120	-	Nb, Nb_5Si_3, tetr. Nb_3Si
74	74%Nb, 26%Si	730	1500	$3{,}0\times10^{-3}$	-	60	120	-	tetr. Nb_3Si, Nb, Nb_5Si_3

75	74%Nb, 26%Si	680	1500	$3,0x10^{-3}$	-	60	120	-	Nb, Nb_5Si_3, tetr. Nb_3Si
76	78%Nb, 22%Si	690	1500	$3,0x10^{-3}$	-	60	120	-	Nb, Nb_5Si_3
77	78%Nb, 22%Si	720	1500	$3,0x10^{-3}$	-	60	120	-	Nb, tetr. Nb_3Si, Nb_5Si_3
78	80%Nb, 20%Si	740	1500	$3,0x10^{-3}$	-	60	120	-	Nb
79	78%Nb, 22%Si	705	1500	$3,0x10^{-3}$	-	60	135	-	Nb, Nb_5Si_3
80	73%Nb, 27%Si	715	1500	$3,0x10^{-3}$	-	30	135	-	tetr. Nb_3Si, Nb, Nb_5Si_3
81	74,7%Nb 25,3%Si	700	1500	$3,0x10^{-3}$	-	60	135	-	tetr. Nb_3Si, Nb, Nb_5Si_3
82	71%Nb, 29%Si	700	1500	$3,0x10^{-3}$	-	60	135	-	Nb, Nb_5Si_3
83	68%Nb, 32%Si	700	1500	$3,0x10^{-3}$	-	65	135	-	Nb, Nb_5Si_3
85	76%Nb, 24%Si	705	1500	$3,0x10^{-3}$	-	60	120	-	Nb, Nb_5Si_3, tetr. Nb_3Si
86	76%Nb, 24%Si	740	1500	$3,0x10^{-3}$	-	60	135	-	tetr. Nb_3Si, Nb, Nb_5Si_3
87	76%Nb, 24%Si	785	1500	$3,0x10^{-3}$	-	60	135	-	tetr. Nb_3Si, Nb_5Si_3, Nb
88	76%Nb, 24%Si	845	1500	$5,0x10^{-3}$	-	60	135	-	Nb, Nb_5Si_3, Nb_3Si
89	74,5%Nb 25,5%Si	765	1000	$1,0x10^{-2}$	-	60	135	-	Nb_5Si_3, tetr. Nb_3Si, Nb
90	75%Nb, 25%Si	715	1500	$2,0x10^{-2}$	-	60	135	-	tetr. Nb_3Si, Nb_5Si_3, Nb
91	75%Nb, 25%Si	550	1450	$2,9x10^{-3}$	-	60	135	750	Nb, Nb_5Si_3
92	75%Nb, 25%Si	500	1500	$8,0x10^{-3}$	-	60	135	770	Nb
94	75%Nb, 25%Si	600	1500	$8,0x10^{-3}$	-	60	135	750	Nb, A15-Nb_3Si
95	75%Nb, 25%Si	650	1500	$8,0x10^{-3}$	-	60	135	750	Nb, Nb_5Si_3
96	75%Nb, 25%Si	600	1500	$5,0x10^{-3}$	-	60	135	715	Nb, Nb_5Si_3
97	75%Nb, 25%Si	600	1500	$8,0x10^{-3}$	-	60	135	800	Nb, Nb_5Si_3
99	70%Nb, 30%Si	600	1500	$8,0x10^{-3}$	-	60	135	750	Nb, Nb_5Si_3
100	65%Nb, 35%Si	600	1500	$1,0x10^{-2}$	-	60	135	750	Nb, (Nb_5Si_3)
101	60%Nb, 40%Si	600	1500	$1,0x10^{-2}$	-	60	98	750	Nb_5Si_3, Nb
102	75%Nb, 25%Si	740	1500	$8,0x10^{-3}$	-	60	135	-	Nb
103	75%Nb, 25%Si	740	1500	$1,5x10^{-3}$	$1,5x10^{-3}$	60	135	800	Nb, Nb_5Si_3
104	75%Nb, 25%Si	720	1200	$5,0x10^{-3}$	$5,0x10^{-3}$	60	135	-	Nb

105	75%Nb, 25%Si	750	900	$5{,}0\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-3}$	55	130	-	Nb, Nb_5Si_3
106	75%Nb, 25%Si	810	850	$5{,}0\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-3}$	60	135	-	Nb, Nb_5Si_3
107	65%Nb, 35%Si	800	900	$5{,}0\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-3}$	60	55	-	Nb, Nb_5Si_3
108	85%Nb, 15%Si	800	900	$5{,}0\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-3}$	60	135	-	Nb, Nb_5Si_3
109	85%Nb, 15%Si	600	900	$5{,}0\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-3}$	60	135	750	Nb
110	85%Nb, 15%Si	650	900	$5{,}0\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-3}$	60	135	750	Nb, Nb_5Si_3
111	80%Nb, 20%Si	600	900	$5{,}0\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-3}$	60	135	750	Nb, tetr. Nb_3Si, A15-Nb_3Si
113	75%Nb, 25%Si	600	850	$5{,}0\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-3}$	60	135	750	für Mikrosonde
114	100%Nb	600	850	$5{,}0\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-3}$	60	135	750	für Mikrosonde
116	100%Si	-	850	$5{,}0\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-3}$	60	135	-	für Mikrosonde
117	90%Nb, 10%Si	600	850	$5{,}0\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-3}$	60	135	750	Nb
118	80%Nb, 20%Si	700	850	$5{,}0\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-3}$	60	135	750	Nb, Nb_5Si_3, tetr. Nb_3Si
119	80%Nb, 20%Si	550	850	$5{,}0\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-3}$	60	135	750	Nb, Nb_5Si_3, tetr. Nb_3Si
120	80%Nb, 20%Si	650	850	$5{,}0\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-3}$	60	125	750	Nb, Nb_5Si_3, tetr. Nb_3Si
121	77,5%Nb 22,5%Si	600	850	$5{,}0\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-3}$	60	135	750	Nb, Nb_5Si_3, tetr. Nb_3Si
122	80%Nb, 20%Si	600	850	$6{,}5\times10^{-3}$	$3{,}5\times10^{-3}$	60	135	750	Nb, Nb_5Si_3, tetr. Nb_3Si
123	82,5%Nb 17,5%Si	600	850	$7{,}0\times10^{-3}$	$3{,}0\times10^{-3}$	60	135	750	Nb
124	75%Nb, 25%Si	750	850	$7{,}0\times10^{-3}$	$3{,}0\times10^{-3}$	60	135	-	Nb, Nb_5Si_3, tetr. Nb_3Si
125	80%Nb, 20%Si	750	850	$7{,}0\times10^{-3}$	$3{,}0\times10^{-3}$	60	135	-	Nb, Nb_5Si_3
126	80%Nb, 20%Si	600	850	$2{,}0\times10^{-2}$	-	60	140	750	Nb
127	75%Nb, 25%Si	600	850	$2{,}0\times10^{-2}$	-	60	135	750	Nb
128	80%Nb, 20%Si	600	850	$5{,}0\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-3}$	60	135	750	Nb
129	80%Nb, 20%Si	850	900	$1{,}0\times10^{-2}$	-	60	135	-	Nb, Nb_5Si_3
130	93,4%Ti 6,6%Au	765	1000	$5{,}0\times10^{-3}$	-	60	135	-	A15-Ti_3Au, Ti
131	92,3%Ti 7,7%Au	800	850	$4{,}0\times10^{-3}$	-	60	135	-	A15-Ti_3Au
132	80%Nb, 20%Si	600	850	$5{,}0\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-3}$	60	150	750	Nb auf Ti_3Au (30 min)
135	80%Nb, 20%Si	820	850	$5{,}0\times10^{-3}$	$5{,}0\times10^{-3}$	60	150	-	Nb, Nb_5Si_3 auf Ti_3Au (30 min)

137	80%Nb, 20%Si	780	850	$5,0x10^{-3}$	$5,0x10^{-3}$	60	145	875	Nb, Nb_5Si_3 auf Ti_3Au (25 min)
138	75%Nb, 25%Si	810	850	$5,0x10^{-3}$	$5,0x10^{-3}$	60	140	900	Nb, Nb_5Si_3 auf Ti_3Au (20 min)
139	85%Nb, 15%Si	760	850	$5,0x10^{-3}$	$5,0x10^{-3}$	60	140	850	Nb, Nb_5Si_3 auf Ti_3Au (20 min)
140	90%Nb, 10%Si	785	850	$5,0x10^{-3}$	$5,0x10^{-3}$	60	140	870	Nb, Nb_5Si_3 auf Ti_3Au (20 min)
141	90%Nb, 10%Si	700	850	$5,0x10^{-3}$	$5,0x10^{-3}$	60	140	800	Nb auf Ti_3Au (20 min)
142	85%Nb, 15%Si	730	850	$5,0x10^{-3}$	$5,0x10^{-3}$	60	140	845	Nb, Nb_5Si_3 auf Ti_3Au (20 min)
143	80%Nb, 20%Si	725	850	$5,0x10^{-3}$	$5,0x10^{-3}$	60	140	810	Nb, Nb_5Si_3 auf Ti_3Au (20 min)
144	80%Nb, 20%Si	730	850	$5,0x10^{-3}$	$5,0x10^{-3}$	60	240	815	Nb u.a. auf "Ti_3Au" (2 h)
145	92,3%Ti 7,7%Au	805	850	$4,0x10^{-3}$	-	60	150	-	A15-Ti_3Au
146	80%Nb, 20%Si	670	850	$5,0x10^{-3}$	$5,0x10^{-3}$	60	240	715	Nb, A15-Nb_3Si auf Ti_3Au (2 h)
147	75%Nb, 25%Si	670	850	$5,0x10^{-3}$	$5,0x10^{-3}$	60	240	715	Nb, A15-Nb_3Si auf Ti_3Au (2 h)

Tabelle 12: Versuch 61, Pulverdaten, α-Nb_5Si_3, bcc-Nb, Substrattemperatur 970 °C. Literaturdaten: α-Nb_5Si_3 (90), bcc-Nb (192).

(beob.)			α-Nb_5Si_3 (Lit.)					bcc-Nb (Lit.)				
ϑ	d[Å]	I/I_o	d[Å]	I/I_o	h	k	l	d[Å]	I/I_o	h	k	l
12,1	3,67	5	3,67	20	1	1	2	–	–	–	–	–
13,7	3,25	10	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
15,5	2,98	5	2,97	20	0	0	4	–	–	–	–	–
15,8	2,83	25	2,87	40	2	0	2	–	–	–	–	–
			2,85	70	2	1	1	–	–	–	–	–
17,1	2,62	3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
17,9	2,51	25	2,51	100	2	1	3	–	–	–	–	–
19,0	2,37	100	–	–	–	–	–	2,33	100	1	1	0
19,4	2,32	10	2,326	30	2	2	0	–	–	–	–	–
20,4	2,21	20	2,212	70	2	0	4	–	–	–	–	–
–	–	–	2,162	10	2	2	2	–	–	–	–	–
21,8	2,07	25	2,076	70	3	1	0	–	–	–	–	–
22,9	1,98	15	1,982	40	0	0	6	–	–	–	–	–
27,9	1,65	10	–	–	–	–	–	1,649	20	2	0	0
29,1	1,58	10	1,581	30	4	0	2,	–	–	–	–	–
					4	1	1					
29,8	1,55	10	1,548	30	3	3	0	–	–	–	–	–
–	–	–	1,508	10	2	2	6	–	–	–	–	–
–	–	–	1,499	10	3	3	2	–	–	–	–	–
–	–	–	1,486	10	0	0	8	–	–	–	–	–
31,5	1,47	40	1,479	50	4	1	3	–	–	–	–	–
			1,469	50	2	1	7,	–	–	–	–	–
					4	2	0					
32,4	1,437	20	1,433	50	4	0	4,	–	–	–	–	–
					3	1	6					
34,0	1,377	20	1,373	50	3	3	4	–	–	–	–	–
–	–	–	1,357	10	2	0	8	–	–	–	–	–
35,0	1,343	15	–	–	–	–	–	1,348	30	2	1	1
–	–	–	1,263	10	4	0	6	–	–	–	–	–
–	–	–	1,258	10	5	1	2	–	–	–	–	–
37,8	1,257	5	1,250	20	2	2	8	–	–	–	–	–
39,8	1,203	15	1,219	50	3	3	6	–	–	–	–	–
			1,207	60	5	2	1,	–	–	–	–	–
					3	1	8,2 1 9					
–	–	–	1,189	20	0	0	10	–	–	–	–	–
40,8	1,179	10	1,180	60	5	1	4,	–	–	–	–	–
					4	2	6					
41,3	1,167	30	–	–	–	–	–	1,168	6	2	2	0
			1,166	100	5	2	3	–	–	–	–	–
			1,162	100	4	1	7,	–	–	–	–	–
					4	4	0					

Raumgruppe für α-Nb_5Si_3: D_{4H}^{18} - I4/mcm.

a_o (Lit.) = 6,570 Å, c_o (Lit.) = 11,884 Å.

Nicht indizierte Reflexe konnten nicht zugeordnet werden.

Tabelle 13: Versuch 86, Pulverdaten, (Ti_3P)-Nb_3Si, α-Nb_5Si_3, bcc-Nb, Substrattemperatur 740 °C. Literaturdaten: (Ti_3P)-Nb_3Si (98), bcc-Nb (192). Vollständige Literaturdaten für α-Nb_5Si_3 siehe Tabelle 12.

(beob.)			(Ti_3P)-Nb_3Si (Lit.)					α-Nb_5Si_3 (Lit.)					bcc-Nb (Lit.)				
ϑ	d[Å]	I/I_o	d[Å]	I/I_o	h	k	l	d[Å]	I/I_o	h	k	l	d[Å]	I/I_o	h	k	l
-	-	-	3,64	10	2	0	1	-	-		-		-	-		-	
-	-	-	3,61	8	2	2	0	-	-		-		-	-		-	
-	-	-	3,43	4	2	1	1	-	-		-		-	-		-	
-	-	-	3,23	2	3	1	0	-	-		-		-	-		-	
15,8	2,83	25	-	-		-		2,87	40	2	0	2	-	-		-	
			-	-		-		2,85	70	2	1	1	-	-		-	
-	-	-	2,848	6	3	0	1	-	-		-		-	-		-	
16,4	2,73	20	2,743	40	3	1	1	-	-		-		-	-		-	
-	-	-	2,592	6	0	0	2	-	-		-		-	-		-	
18,1	2,48	50	-	-		-		2,51	100	2	1	3	-	-		-	
			2,487	100	3	2	1	-	-		-		-	-		-	
18,5	2,43	40	2,442	60	1	1	2	-	-		-		-	-		-	
18,8	2,39	35	2,409	45	3	3	0	-	-		-		-	-		-	
19,3	2,33	100	-	-		-		-	-		-		2,33	100	1	1	0
			-	-		-		2,326	30	2	2	0	-	-		-	
			2,314	20	2	0	2	-	-		-		-	-		-	
19,8	2,27	30	2,289	50	4	0	4, 4 2 0	-	-		-		-	-		-	
-	-	-	2,255	6	2	1	2	-	-		-		-	-		-	
20,2	2,23	50	2,235	75	4	1	1	-	-		-		-	-		-	
			-	-		-		2,212	70	2	0	4	-	-		-	
-	-	-	2,184	6	3	3	1	-	-		-		-	-		-	
21,6	2,09	30	2,106	25	2	2	2	-	-		-		-	-		-	
			2,092	10	4	2	1	-	-		-		-	-		-	
			-	-		-		2,076	70	3	1	0	-	-		-	
-	-	-	2,063	10	3	0	2	-	-		-		-	-		-	
22,7	2,00	20	2,021	20	3	1	2	-	-		-		-	-		-	
			2,003	25	5	1	0	-	-		-		-	-		-	
			-	-		-		1,982	40	0	0	6	-	-		-	

(Fortsetzung S. 164)

Tabelle 13: Fortsetzung von S. 163

(beob.)			(Ti_3P)-Nb_3Si (Lit.)				α-Nb_5Si_3 (Lit.)			bcc-Nb (Lit.)		
ϑ	d[Å]	I/I_o	d[Å]	I/I_o	h k l		d[Å]	I/I_o	h k l	d[Å]	I/I_o	h k l
-	-	-	1,868	10	5 1 1		-	-	-	-	-	-
-	-	-	1,820	4	4 0 2		-	-	-	-	-	-
-	-	-	1,806	2	4 4 0		-	-	-	-	-	-
-	-	-	1,782	2	5 2 1		-	-	-	-	-	-
-	-	-	1,764	4	3 3 2		-	-	-	-	-	-
-	-	-	1,753	2	5 3 0		-	-	-	-	-	-
-	-	-	1,704	2	4 4 1		-	-	-	-	-	-
			Cut off									
28,0	1,64	10	-	-	-		-	-	-	1,649	20	2 0 0
28,9	1,59	15	-	-	-		1,581	30	4 0 2, 4 1 1	-	-	-
31,3	1,48	35	-	-	-		1,479	50	4 1 3	-	-	-
			-	-	-		1,469	50	2 1 7, 4 2 0	-	-	-
32,1	1,449	20	-	-	-		1,433	50	4 0 4, 3 1 6	-	-	-
34,0	1,377	20	-	-	-		1,373	50	3 3 4	-	-	-
34,9	1,346	20	-	-	-		-	-	-	1,348	30	2 1 1
36,4	1,289	10	-	-	-		-	-	-	-	-	-
37,6	1,262	5	-	-	-		1,250	20	2 2 8	-	-	-
39,6	1,208	20	-	-	-		1,219	50	3 3 6	-	-	-
			-	-	-		1,207	60	5 2 1, 3 1 8, 2 1 9	-	-	-
41,2	1,169	30	-	-	-		-	-	-	1,168	6	2 2 0
			-	-	-		1,166	100	5 2 3	-	-	-
			-	-	-		1,162	100	4 1 7, 4 4 0	-	-	-

Raumgruppe für (Ti_3P)-Nb_3Si: $P4_2/ - C_{4h}^4$. a_o (Lit.) = 10,21 Å, c_o (Lit.) = 5,19Å.
Nicht indizierte Reflexe konnten nicht zugeordnet werden.

Tabelle 14: Versuch 94, Pulverdaten, A15-Nb_3Si, bcc-Nb, Substrattemperatur 600 °C, Tempertemperatur 750 °C. Literaturdaten: A15-Nb_3Si (42), bcc-Nb (192).

(beob.)			A15-Nb_3Si (Lit.)					bcc-Nb (Lit.)				
ϑ	d[Å]	I/I_o	d[Å]	I/I_o	h	k	l	d[Å]	I/I_o	h	k	l
-	-	-	3,642	8	1	1	0	-	-		-	
16,0	2,79	5	-	-		-		-	-		-	
17,3	2,59	5	2,583	15	2	0	0	-	-		-	
19,3	2,33	100	-	-		-		2,33	100	1	1	0
			2,315	100	2	1	0	-	-		-	
21,3	2,12	8	2,113	34	2	1	1	-	-		-	
-	-	-	1,822	4	2	2	0	-	-		-	
27,9	1,65	25	-	-		-		1,649	20	2	0	0
			1,641	7	3	1	0	-	-		-	
31,0	1,50	3	1,492	15	2	2	2	-	-		-	
32,2	1,445	5	1,434	27	3	2	0	-	-		-	
33,6	1,392	5	1,384	27	3	2	1	-	-		-	
34,8	1,350	30	-	-		-		1,348	30	2	1	1
-	-	-	1,292	17	4	0	0	-	-		-	
41,4	1,165	10	-	-		-		1,168	6	2	2	0
-	-	-	1,155	11	4	2	0	-	-		-	
42,9	1,132	5	1,127	33	4	2	1	-	-		-	
-	-	-	1,103	10	3	3	2	-	-		-	
47,5	1,045	10	-	-		-		1,045	10	3	1	0

a_o (beob.) = 5,19 Å für A15-Nb_3Si, a_o (Lit.) = 5,17 Å.
Der nicht indizierte Reflex konnte nicht zugeordnet werden.

Tabelle 15: Versuch 111, Pulverdaten, A15-Nb_3Si, (Ti_3P)-Nb_3Si, bcc-Nb, Substrattemperatur 670 °C, Tempertemperatur 750 °C. Literaturdaten: A15-Nb_3Si (42), (Ti_3P)-Nb_3Si (98), bcc-Nb (192). Vollständige Literaturdaten für (Ti_3P)-Nb_3Si siehe Tabelle 13, für A15-Nb_3Si siehe Tabelle 14.

(beob.)			A15-Nb_3Si (Lit.)					(Ti_3P)-Nb_3Si (Lit.)					bcc-Nb (Lit.)				
ϑ	d[Å]	I/I_o	d[Å]	I/I_o	h	k	l	d[Å]	I/I_o	h	k	l	d[Å]	I/I_o	h	k	l
16,0	2,79	10	–	–		–		–	–		–		–	–		–	
17,4	2,58	10	2,583	15	2	0	0	–	–		–		–	–		–	
18,1	2,48	5	–	–		–		2,487	100	3	2	1	–	–		–	
18,6	2,42	5	–	–		–		2,442	60	1	1	2	–	–		–	
			–	–		–		2,409	45	3	3	0	–	–		–	
19,3	2,33	100	–	–		–		–	–		–		2,33	100	1	1	0
			2,315	100	2	1	0	–	–		–		–	–		–	
20,2	2,23	5	–	–		–		2,235	75	4	1	1	–	–		–	
21,3	2,12	10	2,113	34	2	1	1	–	–		–		–	–		–	
22,5	2,01	5	–	–		–		–	–		–		–	–		–	
–	–	–	1,822	4	2	2	0	–	–		–		–	–		–	
26,8	1,71	5	–	–		–		–	–		–		–	–		–	
27,8	1,65	25	–	–		–		–	–		–		1,649	20	2	0	0
			1,641	7	3	1	0	–	–		–		–	–		–	
31,0	1,50	5	1,492	15	2	2	2	–	–		–		–	–		–	
32,3	1,434	5	1,434	27	3	2	0	–	–		–		–	–		–	
33,5	1,395	5	1,384	27	3	2	1	–	–		–		–	–		–	
34,8	1,350	40	–	–		–		–	–		–		1,348	30	2	1	1
36,4	1,298	5	1,292	17	4	0	0	–	–		–		–	–		–	
41,2	1,169	10	–	–		–		–	–		–		1,168	6	2	2	0
–	–	–	1,155	11	4	2	0	–	–		–		–	–		–	
43,0	1,129	10	1,127	33	4	2	1	–	–		–		–	–		–	
–	–	–	1,103	10	3	3	2	–	–		–		–	–		–	
47,5	1,045	15	–	–		–		–	–		–		1,045	10	3	1	0

a_o (beob.) = 5,18 Å für A15-Nb_3Si, a_o (Lit.) = 5,17 Å.
Die nicht indizierten Reflexe konnten nicht zugeordnet werden.

Tabelle 16: Versuch 131, Pulverdaten, A15-Ti_3Au, Substrattemperatur 800 °C. Literaturdaten (184).

(beob.)			A15-Ti_3Au (Lit.)				
ϑ	d[Å]	I/I_o	d[Å]	I/I_o	h	k	l
12,4	3,59	50	3,604	90	1	1	0
17,8	2,52	44	2,549	45	2	0	0
19,0	2,37	5	-	-	-		
19,9	2,26	66	2,281	25	2	1	0
20,5	2,20	8	-	-	-		
21,9	2,07	100	2,082	100	2	1	1
25,4	1,80	11	1,802	12	2	2	0
26,2	1,74	5	-	-	-		
28,7	1,60	13	1,6117	16	3	1	0
31,4	1,48	10	1,4710	<1	2	2	2
33,2	1,407	8	1,4135	4	3	2	0
34,4	1,363	65	1,3625	45	3	2	1
37,3	1,271	10	1,2746	8	4	0	0
38,3	1,243	2	-	-	-		
40,0	1,198	10	1,2015	8	4	1	1
42,6	1,138	13	1,1397	12	4	2	0
43,9	1,111	2	1,1123	4	4	2	1
45,1	1,087	12	1,0870	10	3	3	2
47,8	1,040	5	1,0406	4	4	2	2
50,5	0,998	15	0,9997	10	5	1	0
54,0	0,952	5	0,9465	4	5	2	0
55,9	0,930	20	0,9307	12	5	2	1
58,7	0,901	5	0,9011	6	4	4	0
61,8	0,874	5	0,8742	6	5	3	0
65,0	0,850	15	0,8496	8	6	0	0
-	-	-	0,8380	2	6	1	0
68,6	0,826	20	0,8269	16	6	1	1

Raumgruppe: Pm3n; $a_{o\ (Lit.)} = 5{,}0974$ Å, $a_{o\ (beob.)} = 5{,}09_3$ Å.
Nicht indizierte Reflexe konnten nicht zugeordnet werden.

Tabelle 17: Versuch 144, Pulverdaten, bcc-Nb, A15-Ti_3Au, u.a., Substrattemperatur 730 °C, Tempertemperatur 815 °C. Literaturdaten: bcc-Nb (192), A15-Ti_3Au (184). Vollständige Literaturdaten für A15-Ti_3Au siehe Tabelle 16.

(beob.)			A15-Ti_3Au (Lit.)				bcc-Nb (Lit.)			
ϑ	d[Å]	I/I_o	d[Å]	I/I_o	h k l		d[Å]	I/I_o	h k l	
11,0	4,04	10	-	-	-		-	-	-	
12,4	3,59	10	3,604	90	1 1 0		-	-	-	
15,4	2,90	25	-	-	-		-	-	-	
17,5	2,56	8	2,549	45	2 0 0		-	-	-	
19,0	2,37	50	-	-	-		-	-	-	
19,4	2,32	100	-	-	-		2,33	100	1 1	0
20,0	2,25	5	2,281	25	2 1	0	-	-	-	
20,6	2,19	10	-	-	-		-	-	-	
21,5	2,10	6	-	-	-		-	-	-	
22,1	2,05	30	2,082	100	2 1 1		-	-	-	
24,9	1,83	5	-	-	-		-	-	-	
27,3	1,68	10	-	-	-		-	-	-	
28,0	1,64	20	-	-	-		1,649	20	2 0	0
32,0	1,454	15	-	-	-		-	-	-	
33,4	1,399	8	-	-	-		-	-	-	
34,2	1,370	8	1,3625	45	3 2 1		-	-	-	
35,0	1,343	40	-	-	-		1,348	30	2 1	1
36,4	1,298	5	-	-	-		-	-	-	
38,3	1,243	25	-	-	-		-	-	-	
40,4	1,188	10	-	-	-		-	-	-	
41,3	1,167	10	-	-	-		1,168	6	2 2	0
42,5	1,140	5	1,1397	12	4 2 0		-	-	-	
44,4	1,101	10	-	-	-		-	-	-	
47,6	1,043	20	-	-	-		1,045	10	3 1	0
48,4	1,030	5	-	-	-		-	-	-	
50,5	0,998	5	0,9997	10	5 1 0		-	-	-	
52,5	0,971	5	-	-	-		-	-	-	
54,5	0,946	10	-	-	-		-	-	-	
56,8	0,921	10	-	-	-		-	-	-	

a_o (beob.) = 3,29 Å für bcc-Nb, a_o (Lit.) = 3,307 Å.
Nicht indizierte Reflexe konnten nicht zugeordnet werden.

Tabelle 18: Versuch 146, Pulverdaten, A15-Ti_3Au, A15-Nb_3Si, bcc-Nb, Substrattemperatur 670 °C, Tempertemperatur 715 °C. Literaturdaten: A15-Ti_3Au (184), A15-Nb_3Si (42), bcc-Nb (192). $d_{Lit.}$-Werte für A15-Nb_3Si sind wegen der unterschiedlichen Gitterkonstanten nicht angegeben.

(beob.)			A15-Ti_3Au (Lit.)					A15-Nb_3Si (Lit.)				bcc-Nb (Lit.)				
ϑ	d[Å]	I/I_o	d[Å]	I/I_o	h	k	l	d[Å]	I/I_o	h	k	l	d[Å]	I/I_o	h	k	l
12,5	3,56	51	3,604	90	1	1	0	-	8	1	1	0	-	-		-	
17,8	2,52	43	2,549	45	2	0	0	-	15	2	0	0	-	-		-	
19,4	2,32	180	-	-		-		-	-		-		2,33	100	1	1	0
20,0	2,25	75	2,281	25	2	1	0	-	100	2	1	0	-	-		-	
21,9	2,07	100	2,082	100	2	1	1	-	34	2	1	1	-	-		-	
25,5	1,79	10	1,802	12	2	2	0	-	4	2	2	0	-	-		-	
26,2	1,74	5	-	-		-		-	-		-		-	-		-	
28,0	1,64	35	-	-		-		-	-		-		1,649	20	2	0	0
28,8	1,60	15	1,6117	16	3	1	0	-	7	3	1	0	-	-		-	
31,4	1,48	10	1,4710	<1	2	2	2	-	15	2	2	2	-	-		-	
33,2	1,407	10	1,4135	4	3	2	0	-	27	3	2	0	-	-		-	
34,4	1,363	76	1,3625	45	3	2	1	-	27	3	2	1	-	-		-	
35,0	1,343	60	-	-		-		-	-		-		1,348	30	2	1	1
37,2	1,274	10	1,2746	8	4	0	0	-	17	4	0	0	-	-		-	
38,4	1,240	5	-	-		-		-	-		-		-	-		-	
40,0	1,198	10	1,2015	8	4	1	1	-	-		-		-	-		-	
41,4	1,165	15	-	-		-		-	-		-		1,168	6	2	2	0
42,6	1,138	15	1,1379	12	4	2	0	-	11	4	2	0	-	-		-	
43,9	1,111	5	1,1123	4	4	2	1	-	33	4	2	1	-	-		-	
45,2	1,085	10	1,0870	10	3	3	2	-	10	3	3	2	-	-		-	
47,8	1,040	20	-	-		-		-	-		-		1,045	10	3	1	0
			1,0406	4	4	2	2	-	-		-		-	-		-	
50,5	0,998	10	0,9997	10	5	1	0	-	-		-		-	-		-	
54,5	0,946	5	0,9465	4	5	2	0	-	17	5	2	0	-	-		-	
55,9	0,930	15	0,9307	12	5	2	1	-	15	5	2	1	-	-		-	
58,8	0,900	10	0,9011	6	4	4	0	-	27	4	4	0	-	-		-	
60,8	0,882	15	-	-		-		-	-		-		0,884	6	3	2	1

$a_{o\ (beob.)}$ = 5,09 Å für Ti_3Au/Nb_3Si, $a_{o\ (beob.)}$ = 3,29 Å für bcc-Nb.
Nicht indizierte Reflexe konnten nicht zugeordnet werden.

Tabelle 19: Versuch 147, Pulverdaten, A15-Ti_3Au, A15-Nb_3Si, bcc-Nb, Substrattemperatur 670 °C, Tempertemperatur 715 °C. Literaturdaten: A15-Nb_3Si (42), A15-Ti_3Au (184), bcc-Nb (192). $d_{Lit.}$-Werte für A15-Nb_3Si sind wegen der unterschiedlichen Gitterkonstanten nicht angegeben.

(beob.)			A15-Ti_3Au (Lit.)					A15-Nb_3Si (Lit.)					bcc-Nb (Lit.)				
ϑ	d [Å]	I/I_o	d [Å]	I/I_o	h	k	l	d [Å]	I/I_o	h	k	l	d [Å]	I/I_o	h	k	l
12,5	3,56	48	3,604	90	1	1	0	-	8	1	1	0	-	-	-	-	-
15,5	2,88	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17,7	2,53	38	2,549	45	2	0	0	-	15	2	0	0	-	-	-	-	-
19,3	2,33	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,33	100	1	1	0
19,9	2,26	83	2,281	15	2	1	0	-	100	2	1	0	-	-	-	-	-
20,5	2,20	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21,2	2,13	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21,9	2,07	100	2,082	100	2	1	1	-	34	2	1	1	-	-	-	-	-
25,4	1,80	10	1,802	12	2	2	0	-	4	2	2	0	-	-	-	-	-
26,1	1,75	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27,9	1,65	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,649	20	2	0	0
28,6	1,61	15	1,6117	16	3	1	0	-	7	3	1	0	-	-	-	-	-
31,4	1,48	10	1,4710	<1	2	2	2	-	15	2	2	2	-	-	-	-	-
32,0	1,453	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33,1	1,410	10	1,4135	4	3	2	0	-	27	3	2	0	-	-	-	-	-
34,4	1,363	65	1,3625	45	3	2	1	-	27	3	2	1	-	-	-	-	-
35,0	1,343	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,348	30	2	1	1
37,2	1,274	10	1,2746	8	4	0	0	-	17	4	0	0	-	-	-	-	-
38,4	1,240	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
39,9	1,201	10	1,2015	8	4	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
41,4	1,165	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,168	6	2	2	0
42,6	1,138	15	1,1397	12	4	2	0	-	11	4	2	0	-	-	-	-	-
43,7	1,115	10	1,1123	4	4	2	1	-	33	4	2	1	-	-	-	-	-
45,1	1,087	15	1,0870	10	3	3	2	-	10	3	3	2	-	-	-	-	-
47,8	1,040	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,045	10	3	1	0
			1,0406	4	4	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50,4	0,999	10	0,9997	10	5	1	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(Fortsetzung S. 171)

Tabelle 19: Fortsetzung von S. 170

(beob.)			A15-Ti_3Au (Lit.)					A15-Nb_3Si (Lit.)					bcc-Nb (Lit.)				
ϑ	d[Å]	I/I_o	d[Å]	I/I_o	h	k	l	d[Å]	I/I_o	h	k	l	d[Å]	I/I_o	h	k	l
54,5	0,946	10	0,9465	4	5	2	0	-	17	5	2	0	-	-		-	
55,9	0,930	10	0,9307	12	5	2	1	-	15	5	2	1	-	-		-	
58,7	0,901	10	0,9011	6	4	4	0	-	27	4	4	0	-	-		-	
60,8	0,882	10	-	-		-		-	-		-		0,884	6	3	2	1
61,8	0,874	10	0,8742	6	5	3	0	-	-		-		-	-		-	
65,0	0,850	10	0,8496	8	6	0	0	-	4	6	0	0	-	-		-	

a_o (beob.) = 5,09 Å für Ti_3Au/Nb_3Si, a_o (beob.) = 3,29 Å für bcc-Nb.
Nicht indizierte Reflexe konnten nicht zugeordnet werden.

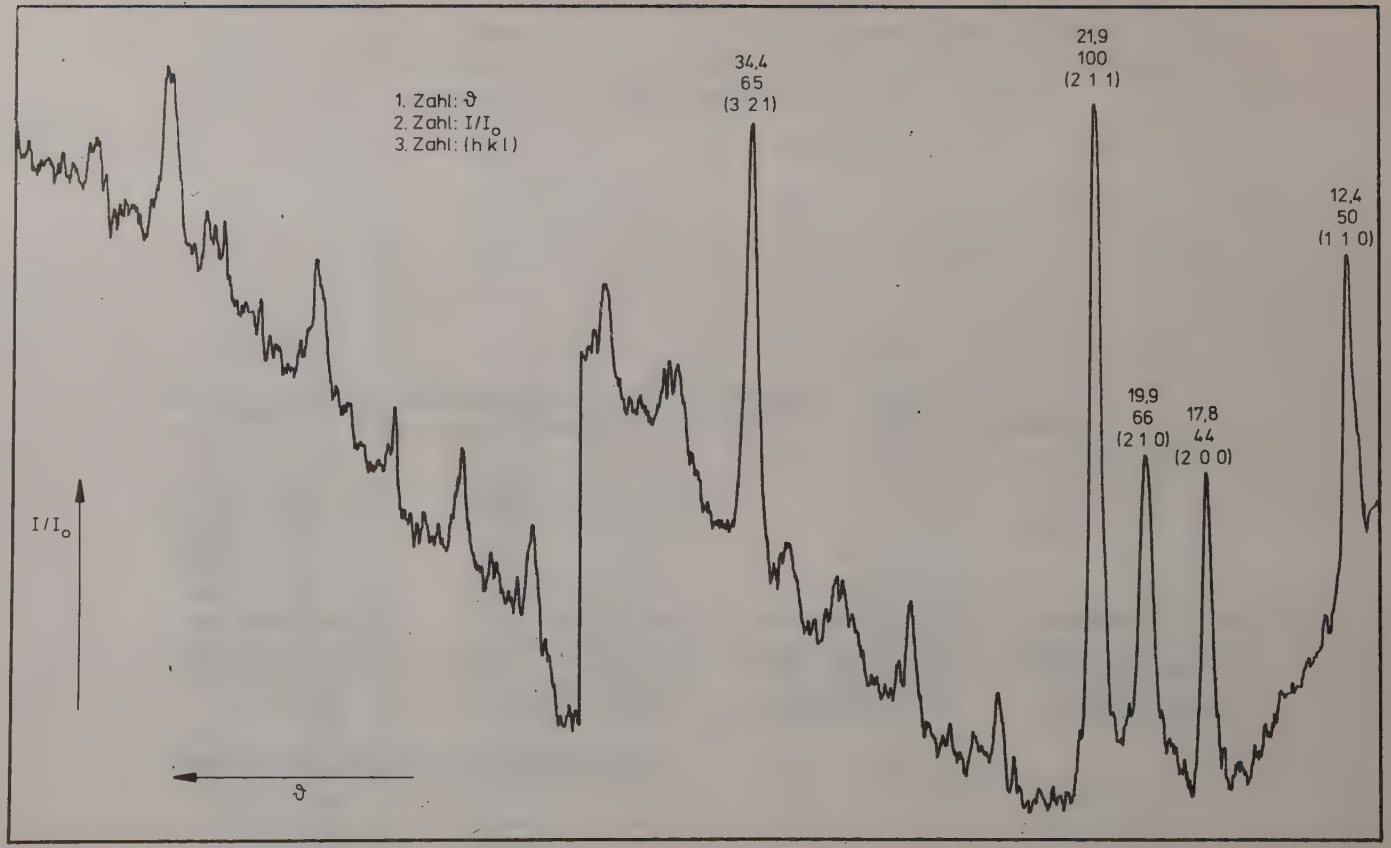


Abb. 51: Versuch 131, Microphotometerdiagramm

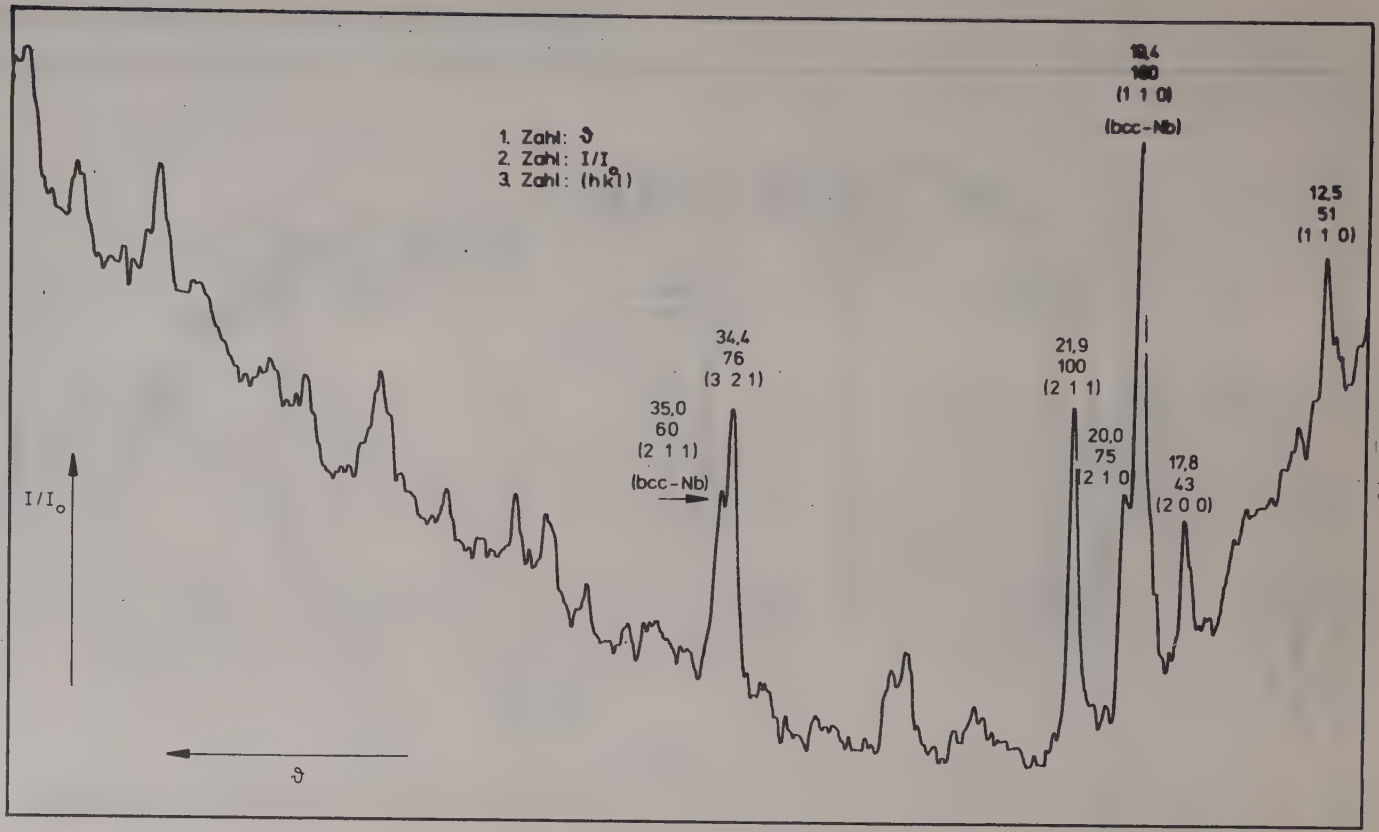


Abb. 52: Versuch 146, Microphotometerdiagramm

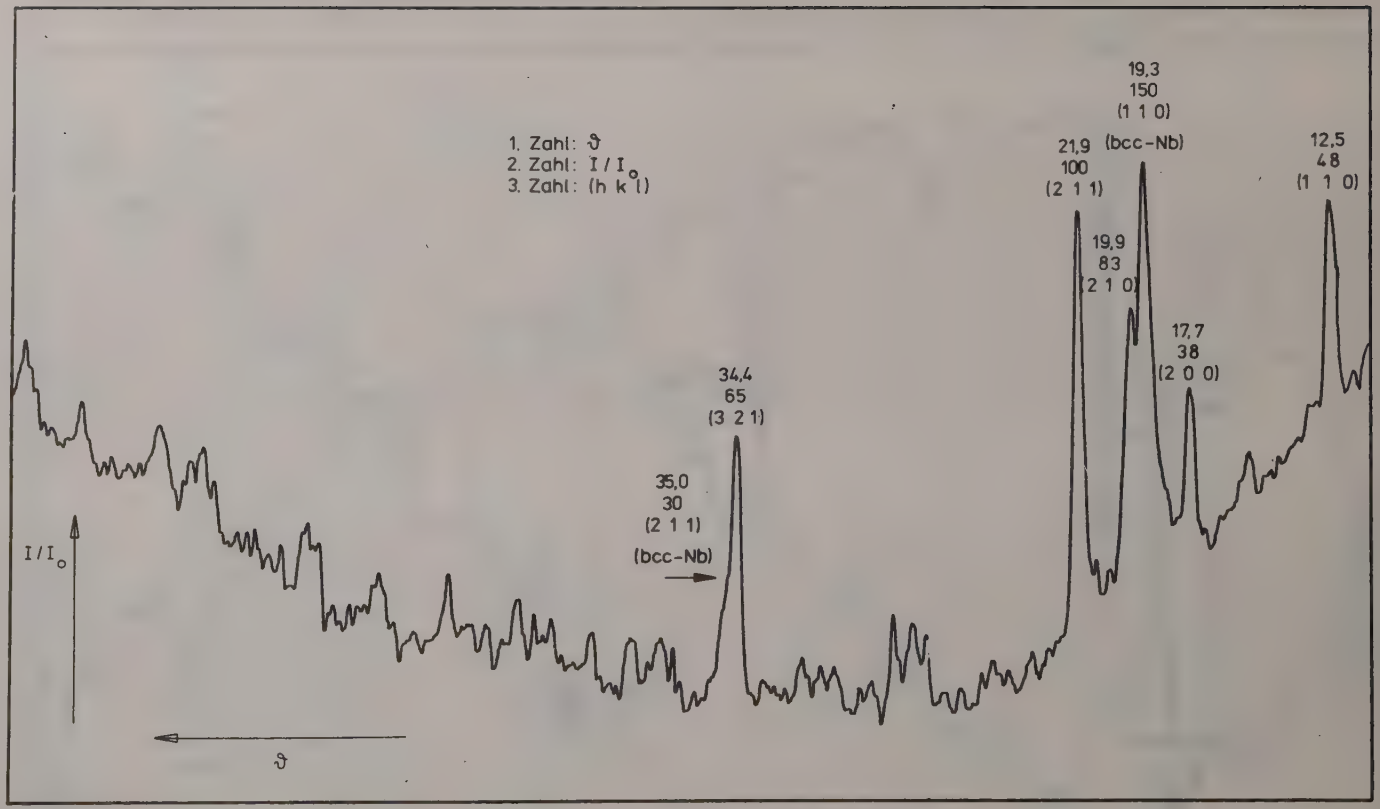


Abb. 53: Versuch 147, Microphotometerdiagramm

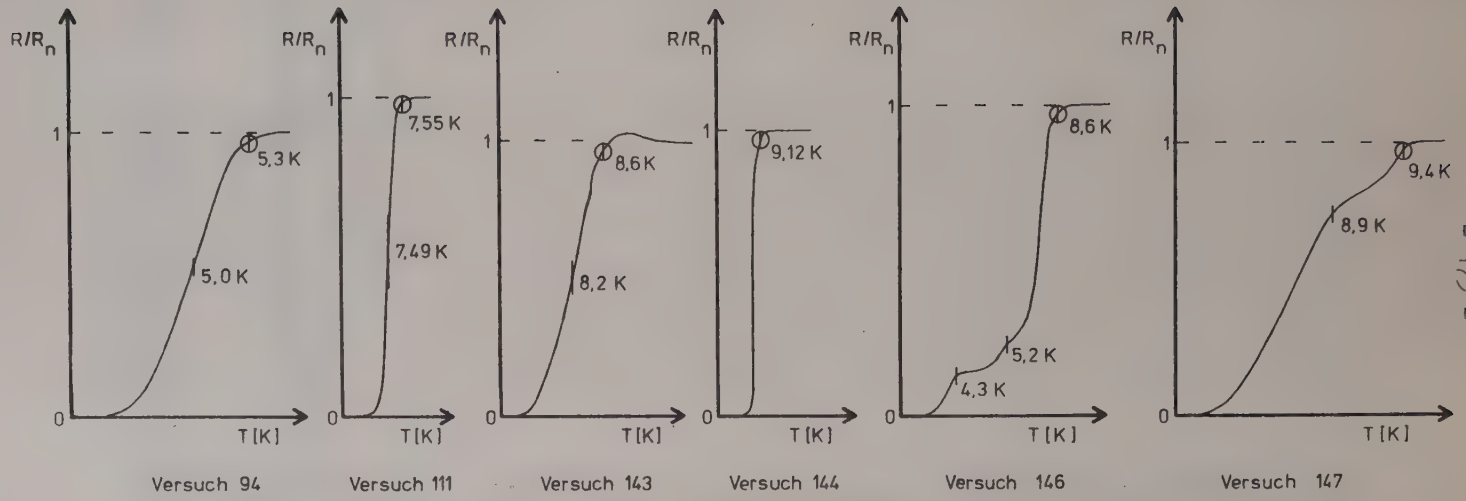


Abb. 50: Der normierte Widerstand R/R_n in Abhängigkeit von der Temperatur [K].
① kennzeichnen einsetzende Supraleitung.

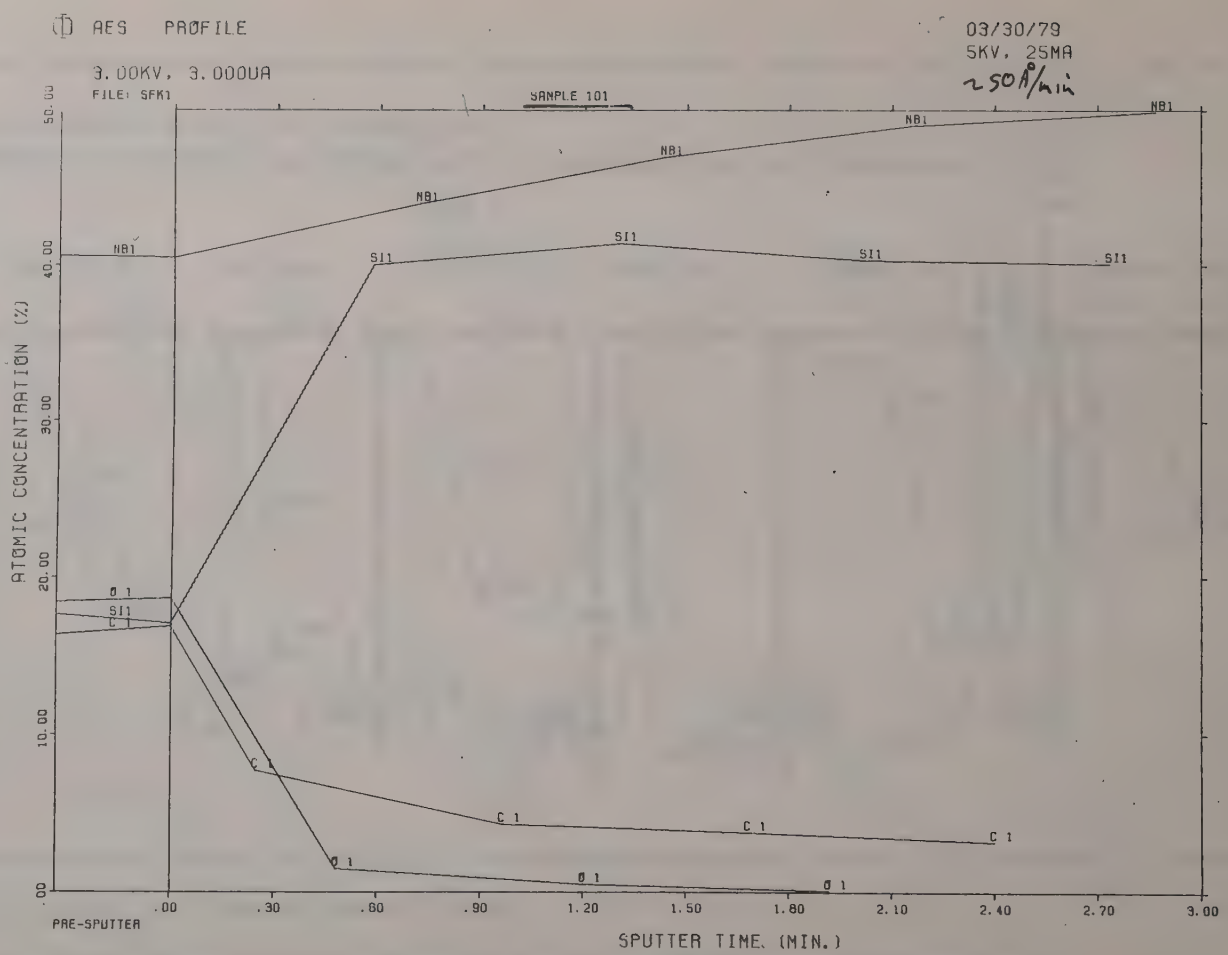


Abb. 50: Versuch 101, Tiefenprofil durch Auger-Elektronen-Spektroskopie,

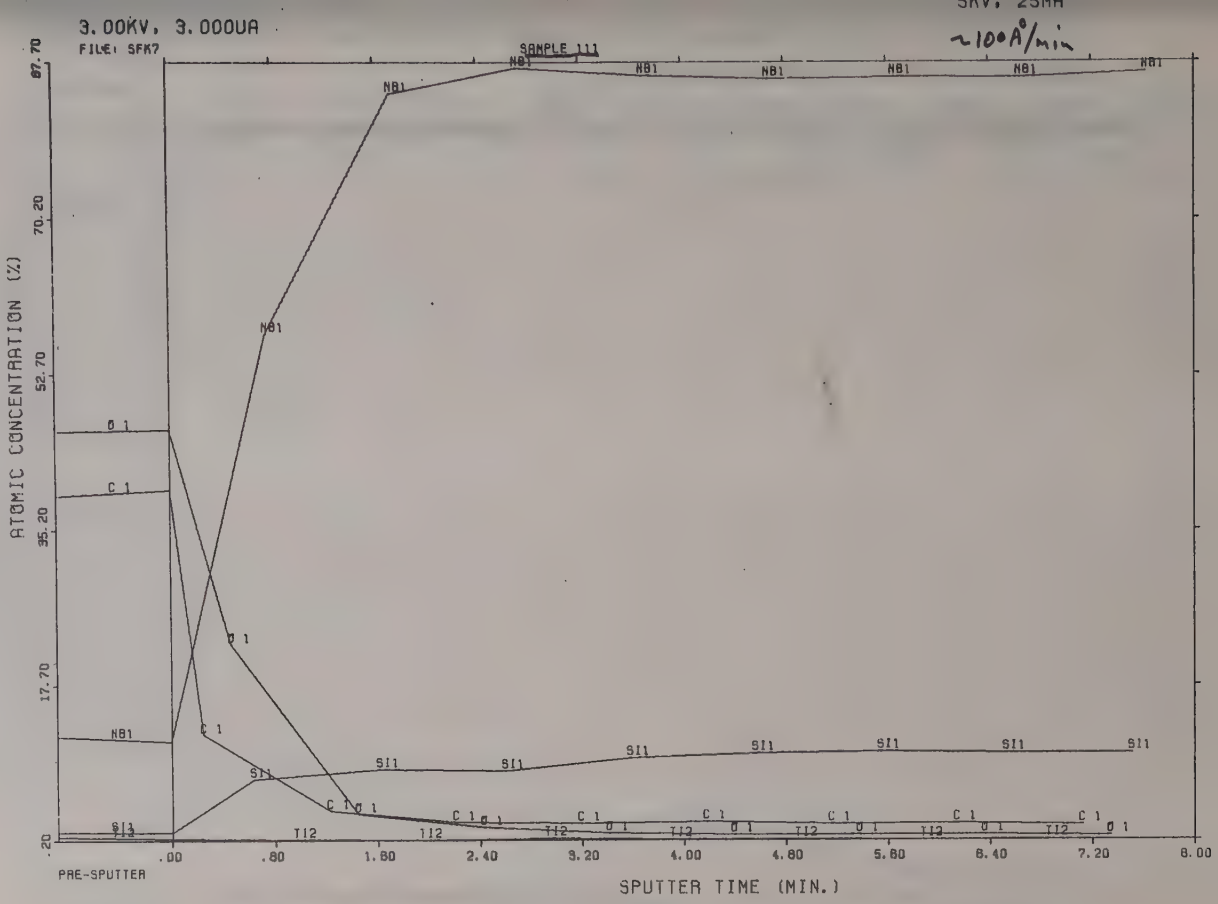


Abb. 51: Versuch 111, Tiefenprofil durch Auger-Elektronen-Spektroskopie, Sputterrate 100 Å / min.

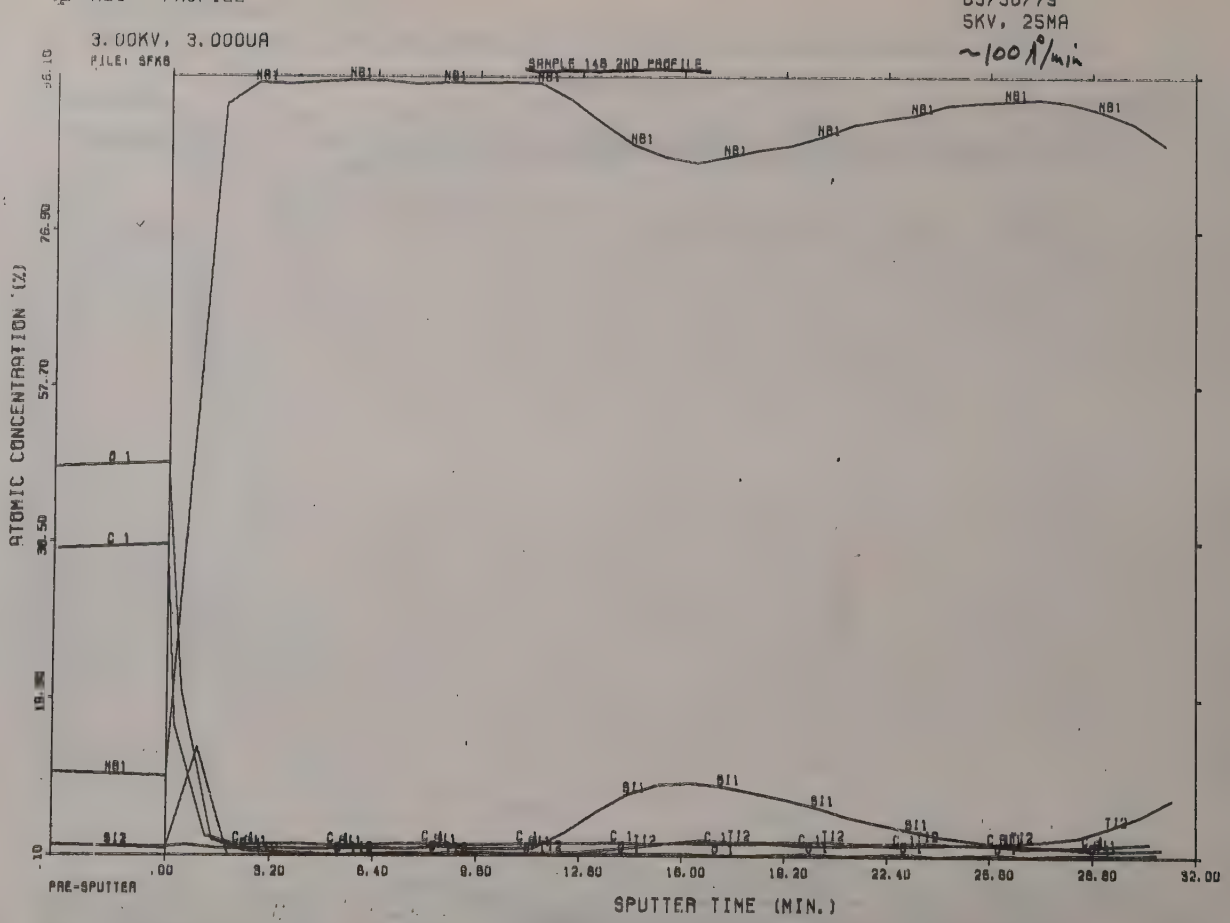


Abb. 52: Versuch 146, Tiefenprofil durch Auger-Elektronen-Spektroskopie, Sputterrate 100 Å / min.

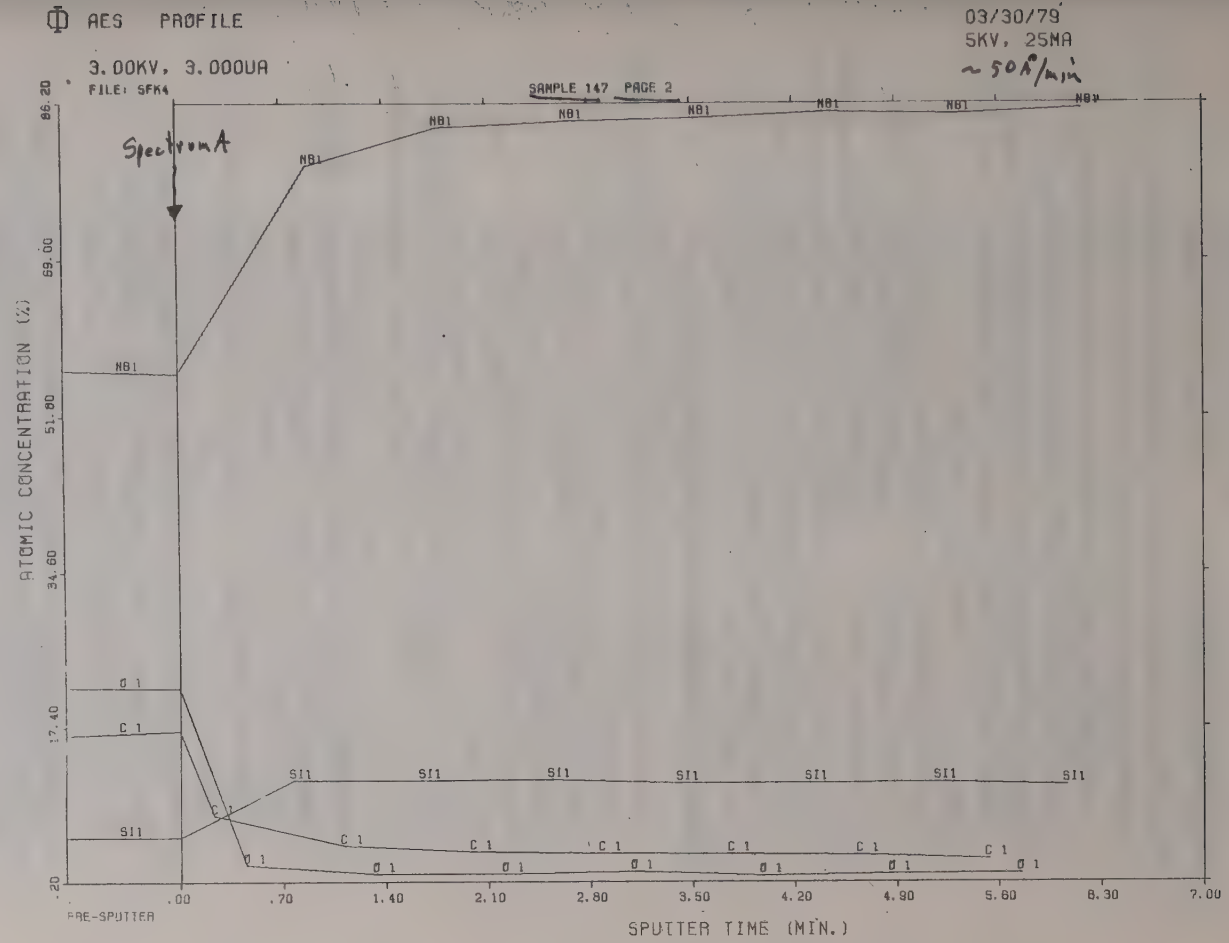


Abb. 53: Versuch 147, Tiefenprofil durch Auger-Elektronen-Spektroskopie,

15.4. Ausgangsmaterialien und eingesetzte Geräte

Ausgangsmaterialien:

- Nb (mindestens 99,93% Nb) lieferte das Metallwerk Plansee, A-6600 Reutte (Österreich).
- Si-Einkristallscheiben stellte freundlicherweise die Firma Wacker Chemitronic, 8263 Burghausen, zur Verfügung.
- Ti-Bleche (mind. 99,7% Ti) stellte freundlicherweise die Firma Contimet GmbH, Postfach 730, 415 Krefeld 1, zur Verfügung.
- Au (mind. 99,9% Au) lieferte die Firma Degussa, Zweigniederlassung München, Ottostr. 5, 8 München 2.
- Ar (Reinheit N57, d.h. 99,9997% Ar, größter Fremdgasanteil Stickstoff) und Kr (Reinheit N47, d.h. 99,997% Kr, größter Fremdgasanteil Stickstoff) lieferte die Firma Deutsche L'Air Liquide, Daxlanderstr. 76, 75 Karlsruhe 21.

Eingesetzte Geräte und Hochvakuumeinbauteile:

- Edelstahlrezipient: Perkin Elmer - Ultek, Kleinhadenerstr. 2, 8 München 21.
- Ionisationsvakuummeter (Bayard-Alpert-Röhre): Perkin Elmer - Ultek.
- Wärmeleitungsvakuummeter (Meßbereich 10^{-4} - 10^{-2} Torr): Hastings
- Wärmeleitungsvakuummeter Thermotron TM 13/1 (Meßbereich 10^{-3} - 10 Torr): Leybold-Heraeus, Niederlassung München, Lerchenstr. 5, 8 München 50.
- Drehschiebedurchführungen, Stromdurchführungen, HF-Durchführung: Riber, Postfach 1622, 7505 Ettlingen.
- Bourdon-Feder-Vakuummeter: Riber.
- Präzisionsmikrometerventile: Varian GmbH, Allacherstr. 230 e, 8 München 50.
- Hochfrequenzgenerator IG 4/800: Hüttinger, 78 Freiburg.
- Mikropyrometer: Keller-Pyrowerk GmbH, Postfach 34, 4530 Ibbenbüren-Laggenbeck.

Die Auger-Messungen führte die Firma Physical Electronics Industries GmbH, Eggenfeldenerstr. 98, 8 München 81, durch.

16. Literaturverzeichnis

(1) Kammerling-Onnes, H.; Comm. Leiden, Suppl. 34 (1913)
(2) Hardy, G.F.; Hulm, J.K.; Phys. Rev. 87, 884 (1953)
(3) Hardy, G.F.; Hulm, J.K.; Phys. Rev. 93, 1004 (1954)
(4) Matthias, B.T.; Geballe, T.H.; Geller, S.; Corenzwit, E.; Phys. Rev. 95, 1435 (1954)
(5) Matthias, B.T.; Geballe, T.H.; Longinotti, L.D.; Corenzwit, E.; Hull, G.W.jr.; Willens, R.H.; Maiter, J.P.; Science 156, 645 (1967)
(6) Testardi, L.R.; Wernick, J.H.; Royer, W.A.; Solid State Commun. 15, 1 (1974)
(7) Paidassi, S.; Spitz, J.; Besson, J.; Appl. Phys. Lett. 33(1), 105 (1978)
(8) Dew-Hughes, D.; Cryogenics 15(8), 435 (1975)
(9) Wiesinger, H.D.; phys. stat. sol. (a) 41, 465 (1977)
(10) Pearson, W.B.; "Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys", S. 884, Pergamon, Oxford (1958)
(11) Girgis, K.; Odoni, W.; Ott, H.R.; J. Less Common Metals 46, 175 (1976)
(12) Weger, M.; Rev. Mod. Phys. 36, 175 (1964)
(13) Klein, B.M.; Papaconstantopoulos, D.A.; Boyer, L.L.; in "Superconductivity in d- and f-Band Metals", Proc. of 2nd Rochester Conf. 1976, D.H. Douglass ed., S. 339, Plenum Press, New York (1976)
(14) Wang, F.E.; J. Solid State Chem. 6, 365 (1973)
(15) Wang, F.E.; Mitchell, M.A.; Solid State Commun. 15, 867 (1974)
(16) Wang, F.E.; J. Phys. Chem. Solids 35, 273 (1974)
(17) Wang, F.E.; Holden, J.R.; Solid State Commun. 17, 225 (1975)
(18) Wang, F.E.; Solid State Commun. 23, 803 (1977)
(19) Matthias, B.T.; Phys. Rev. 97(1), 74 (1955)
(20) Matthias, B.T.; J. Less Common Metals 43, 1 (1975)
(21) Matthias, B.T.; Progr. Low Temp. Phys. II, 138 (1957)
(22) Bardeen, J.; Cooper, L.N.; Schrieffer, J.R.; Phys. Rev. 108, 1175 (1957)
(23) Cooper, A.S.; Corenzwit, E.; Longinotti, L.D.; Matthias, B.T.; Zachariasen, W.H.; Proceedings of the National Academy of Sciences 67, 313 (1970)

(24) Matthias, B.T.; in "Superconductivity in d- and f-Band Metals", Proc. of 2nd Rochester Conf. 1976, D.H. Douglass ed., S. 635, Plenum Press, New York (1976)
(25) Fischer, Ø.; Appl. Phys. 16, 1 (1978)
(26) Saur, E.; Abh. Akad. Wiss. DDR, Abt. Math., Naturwiss., Tech.; 2N Reinststoffprobleme, Bd. 5, Teil 2 (1977)
(27) Hanak, J.J.; Strater, K.; Cullen, R.W.; RCA Review 25, 342 (1964)
(28) Matthias, B.T.; Geballe, T.H.; Compton, V.B.; Rev. Mod. Phys. 35, 1 (1963)
(29) Matthias, B.T.; Geballe, T.H.; Willens, R.H.; Corenzwit, E.; Hull, G.W.jr.; Phys. Rev. A 139, 1501 (1965)
(30) Kasper, J.S.; "Theory of Alloy Phases", S. 183 ff., American Society of Metals, Cleveland (1965)
(31) Hartsough, L.D.; J. Phys. Chem. Solids 35, 1691 (1974)
(32) Ashkin, M.; Gavaler, J.R.; J. Low Temp. Phys. 31(1/2), 285 (1978)
(33) Tarutani, Y.; Kudo, M.; J. Less Common Metals 55, 221 (1977)
(34) Johnson, G.R.; Douglass, D.H.; J.Low Temp. Phys. 14(5/6), 565 (1974)
(35) Hopfield, J.J.; in "Superconductivity", Proc. Int. Conf. on Science of Superconductivity, Stanford 1969, F. Chilton ed., S. 41, North-Holland, Amsterdam (1971)
(36) Geller, S.; Acta Cryst. 9, 885 (1956)
(37) Geller, S.; Acta Cryst. 10, 380 (1957)
(38) Nevitt, M.V.; in "Intermetallic Compounds", Wiley, New York (1967)
(39) Paufler, P.; Kristall und Technik 12(7), 667 (1977)
(40) Sweedler, A.R.; Cox, D.E.; Phys. Rev. B 12(1), 147 (1975)
(41) Noolandi, J.; Testardi, L.R.; Phys. Rev. B 15(11), 5462 (1977)
(42) Hammond, R.H.; IEEE Transactions on Magnetics MAG-11(2), 201 (1975)
(43) Müller, P.; Z. Metallkde. 68(6), 421 (1977)
(44) Moehlecke, S.; Cox, D.E.; Sweedler, A.R.; Solid State Commun. 23, 703 (1977)

(45) Webb, G.W.; Vieland, L.J.; Miller, R.E.; Wicklund, A.; Solid State Commun. 9, 1769 (1971)
(46) Flükiger, R.; Jorda, J.L.; Solid State Commun. 22, 109 (1977)
(47) Moehlecke, S.; Ph. D. Thesis, Univ. of Campinas, Brazil (1977)
(48) Van Vuch, J.H.N.; Bruning, H.A.C.M.; Donkersloot, H.C.; Gomes de Mesquita, A.H.; Philips Res. Report 19, 407 (1964)
(49) Inoue, K.; Tachikawa, K.; Appl. Phys. Lett. 25, 94 (1974)
(50) Wiesinger, H.D.; phys. stat. sol. (a) 36, 61 (1976)
(51) Webb, G.W.; Sweedler, A.R.; Moehlecke, S.; Mat. Res. Bull. 12, 657 (1977)
(52) Testardi, L.R.; Meek, R.L.; Poate, J.M.; Royer, W.A.; Storm, A.R.; Wernick, J.A.; Phys. Rev. B 11(11), 4304 (1975)
(53) Poate, J.M.; Dynes, R.C.; Testardi, L.R.; Hammond, R.H.; in "Superconductivity in d- and f-Band Metals", Proc. of 2nd Rochester Conf. 1976, D.H. Douglass ed., S. 489, Plenum Press, New York (1976)
(54) Dayem, A.H.; Geballe, T.H.; Zubeck, R.B.; Hallak, A.B.; Hull, G.W.jr.; Appl. Phys. Lett. 30(10), 541 (1977)
(55) Sweedler, A.R.; Cox, D.E.; Moehlecke, S.; J. Nuclear Materials 72, 50 (1978)
(56) Testardi, L.R.; IEEE Transactions on Magnetics MAG-11(22), 197 (1975)
(57) Poate, J.M.; Testardi, L.R.; Storm, A.R.; Augustyniak, W.M.; Phys. Rev. Lett. 35(19), 1290 (1975)
(58) Testardi, L.R.; Cryogenics 17(2), 67 (1977)
(59) Dynes, R.C.; Poate, J.M.; Testardi, L.R.; Storm, A.R.; Hammond, R.H.; IEEE Transactions on Magnetics MAG-13(1), 640 (1977)
(60) Testardi, L.R. Poate, J.M.; Levinstein, H.J.; Phys. Rev. Lett. 37, 637 (1976)
(61) Testardi, L.R.; Poate, J.M.; Levinstein, H.J.; Phys. Rev. B 15(5), 2570 (1977)
(62) Hanak, J.J.; Codo, G.D.; Avon, P.R.; Mitchkock, H.C.; in "High Magnetics Fields", Lex et al. edd., S. 592, Wiley, New York (1961)

(63) Cox, D.E.; Moehlecke, S.; Sweedler, A.R.; Newkirk, L.R.; Valencia, F.A.; in "Superconductivity in d- and f-Band Metals", Proc. of 2nd Rochester Conf., D.H. Douglass ed., S. 461, Plenum Press, New York (1976)

(64) Blaugher, R.D.; Hein, R.A.; Cox, J.E.; Waterstrat, R.M.; J. Low Temp. Phys. 1, 539 (1969)

(65) Hein, R.A.; Cox, J.E.; Blaugher, R.D.; Waterstrat, R.M.; Physica 55, 523 (1971)

(66) Sweedler, A.R.; Schweitzer, D.G.; Webb, G.W.; Phys. Rev. Lett. 33, 168 (1974)

(67) Sweedler, A.R.; Cox, D.E.; Schweitzer, D.G.; Webb, G.W.; Proc. Applied Superconductivity Conf. (1974).

(68) Sweedler, A.R.; Cox, D.E.; Schweitzer, D.G.; Webb, G.W.; IEEE Transactions on Magnetics MAG-11, 163 (1975)

(69) Sweedler, A.R.; Cox, D.E.; Newkirk, L.; J of Elec. Materials 4, 883 (1975)

(70) Besslein, B.; Ischenko, G. Klaumünzer, S.; Neumüller, H.; Schnelz, K.; Adrian, H.; Phys. Lett. 53 A, 49 (1975)

(71) Parkin, D.; Snead, C.L.; Guinan, M.W.; Van Konynenburg, R.A.; Proc. of the Technology of Controlled Nuc. Fusion, Sept. 21 - 23 (1976) USERDA; Conf. 760935, S. 1, Vol. 1, S. 229

(72) Snead, C.L.; Nicolosi, L.; Tremel, W.; Appl. Phys. Lett. 31, 130 (1974)

(73) Brown, G.S.; Testardi, L.R.; Wernick, J.H.; Solid State Commun. 23, 875 (1977)

(74) Pande, C.S.; Viswanathan, R.; Solid State Commun. 26, 893 (1978)

(75) Coffey, H.T.; Keller, E.L.; Patterson, A.; Autler, S.H.; Phys. Rev. 155, 355 (1967)

(76) Klaumünzer, S.; Ischenko, G.; Müller, P.; Z. Phys. 268, 189 (1974)

(77) Crown, J.E.; Strongin, M.; Thompson, R.S.; Kammerer, O.F.; Phys. Lett. 30 A, 161 (1969)

(78) Sweedler, A.R.; Snead, C.L.jr.; Newkirk, L.; Valencia, F.; Geballe, T.H.; Schwall, R.H.; Matthias, B.T.; Corenzwit, E.; Int. Conf. of Rad. Effects and Tritium Technology for Fusion Reactors, Catlinburg, Tenn., Conf. 750989 (1976), Vol. III, S. 422

(79) Brown, G.S.; Hafstrom, J.W.; Klippert, T.E.; J. Appl. Phys. 48, 1759 (1977)
(80) Buckel, W.; in "Proceedings on the 14th International Conference on Low Temp. Phys.", 1975, M. Krusius et al. edd., Bd. 5, S. 150, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1975)
(81) Hulm, J.K.; Blaugher, R.D.; in "Proceedings on the 13th International Conference on Low Temp. Phys.", Boulder, Colorado 1972, K.D. Timmerhaus et al. edd., Bd. 3, S. 3, Plenum Press, New York (1974)
(82) Geballe, T.H.; Hulm, K.; IEEE Transactions on Magnetics MAG-11(2), 119 (1975)
(83) Geller, S.; Appl. Phys. 7, 321 (1975)
(84) Dew-Hughes, D.; Rivlin, V.G.; Nature 250, 723 (1974)
(85) Gold, L.; phys. stat. sol. 4, 261 (1964)
(86) Nevitt, M.V.; in "Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements", S. 123 - 127, Wiley, New York (1963)
(87) Müller, A.; Z. Naturf. 25a, 1659 (1970)
(88) Knapton, A.G.; Nature 175, 730 (1955)
(89) Kieffer, R.; Benesovski, F.; Schmid, H.; Z. Metallkde. 47, 247 (1956)
(90) Parthé, E.; Lux, B.; Nowotny, H.; Monatsh. Chem. 86, 859 (1955)
(91) Parthé, E. Nowotny, H.; Schmid, H.; Monatsh. Chem. 86, 385 (1955)
(92) NBS Cirkular 8, 539 (1958)
(93) Goldschmidt, H.J.; J. of the Iron and Steel Institute 194, 169 (1960)
(94) Samsonov, G.V.; Nespor, V.S.; Ermakova, V.A.; Z. neorgan. chim. III 4, 868 (1958)
(95) Müller, P.; Kristall und Technik 11(1), K3 (1976)
(96) Schubert, K.; Meissner, Roßteutscher, W.; Naturwiss. 51, 506 (1964)
(97) Pan, V.M.; Pet'kov, V.V.; Kulik, O.G.; in "Physics and Metallurgy of Superconductors", E.M. Savitskii und V.V. Baron edd., S. 183, Consultants Bureau, New York (1970)
(98) Daerdorff, D.K.; Siemens, R.E.; Romans, P.A.; McCune, R.A.; J. Less Common Metals 18, 11 (1969)

(99) Galasso, F.; Pyle, J.; Acta Cryst. 16, 228 (1963)
(100) Waterstrat, R.M.; J. Less Common Metals 43, 105 (1975)
(101) Roßteutscher, W.; Schubert, K.; Z. Metallkde. 56, 813 (1965)
(102) Waterstrat, R.M.; Yvon, K.; Flack, H.D.; Parthé, E.; Acta Cryst. B 31, 2765 (1975)
(103) Willis, J.O.; Hein, R.A.; Waterstrat, R.M.; Phys. Rev. B 17(1), 184 (1978)
(104) Waterstrat, R.M.; Haenssler, F.; Müller, J.; Dahlgren, S.D.; Willis, J.O.; J. Appl. Phys. 49(3), 1143 (1978)
(105) Gubser, D.U.; Hein, R.A.; Waterstrat, R.M.; Junod, A.; Phys. Rev. B 14(9), 3856 (1976)
(106) Wang, R.; Dahlgren, S.D.; Report 1975, BNWL - SA - 5445
(107) Wang, R.; Dahlgren, S.D.; in "Proc. 2nd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", Sec. I, S. 189 - 196, MIT Press, Cambridge, Mass. (1976)
(108) Léger, J.M.; Hall, H.T.; J. Less Common Metals 32, 181 (1973)
(109) Johnson, G.R.; Douglass, D.H.; J. of Low Temp. Phys. 14(5/6), 575 (1974)
(110) Johnson, G.R.; Douglass, D.H.; in "Proceedings of the 13th Int. Conf. of Low Temp. Phys.", Boulder, Colorado 1972, K.D. Timmerhaus et al. edd., Bd. 3, S. 468, Plenum Press, New York (1974)
(111) Soulen, R. (unveröffentlicht), zit. Waterstrat, R.M. et al.; J. Appl. Phys. 49(3), 1143 (1978)
(112) Flükiger, R.; zit. Waterstrat, R.M. et al.; J. Appl. Phys. 49(3), 1143 (1978)
(113) Sweedler, A.; Waterstrat, R.M.; zit. Waterstrat, R.M. et al.; J. Appl. Phys. 49(3), 1143 (1978)
(114) Testardi, L.R.; Wernick, J.H.; Royer, W.A.; Bacon, D.D.; Storm, A.R.; J. Appl. Phys. 45(1), 446 (1974)
(115) Hammond, R.H.; Hazra, S.; in "Proc. 13th Int. Conf. on Low Temp. Phys.", Boulder, Colorado 1972, K.D. Timmerhaus et al. edd., Bd. 3, S. 465, Plenum Press, New York (1974)
(116) Kammerdiner, L.; Wu, C.T.; J. Low Temp. Phys. 24, 111 (1976)

(117) Somekh, R.E.; Evetts, J.E.; Solid State Commun. 24, 733 (1977)
(118) Kawamura, H.; Tachikawa, K.; Phys. Lett. 55 A(1), 65 (1975)
(119) Schrauzer, G.N.; Prakash, H.; Solid State Commun. 14, 1259 (1974)
(120) Stritzker, B.; Buckel, W.; Z. Physik 257, 1 (1972)
(121) Heim, G.; Stritzker, B.; Appl. Phys. 7, 239 (1975)
(122) Meyer, O.; in "New Uses of Ion Accelerators", J.F. Ziegler ed., Plenum Press, New York (1975)
(123) Söder, J.M.; Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Nr. 1474 (1977)
(124) Clapp, M.T.; Rose, R.M.; Appl. Phys. Lett. 33(2), 205 (1978)
(125) Xu, Ji-An; Zhu, Zai-Wan; Acta Physica Sinica Peking 25(6), 533 (1976)
(126) Pan, V.M.; Alekseevskii, V.P.; Popov, A.G.; Beletskii, Y.I.; Yupko, L.M.; Yarosh, V.V.; JETP Lett. 21(8), 228 (1975)
(127) Savitsky, E.M.; Efimov, Y.V.; Muchin, G.G.; Koslova, N.D.; Mikhailov, B.M.; Abh. Akad. Wiss. DDR, Abt. Math., Naturwiss., Technik; 2N Reinststoffprobleme, Bd. 5, Teil 2, S. 491 (1977)
(128) Savitsky, E.M.; Saur, E.; Raub, C.J.; Jefimov, Y.V.; Z. Metallkde. 68(2), 128 (1977)
(129) Blaugher, R.D.; IEEE Transactions on Magnetics MAG-13(1), 821 (1977)
(130) Waterstrat, R.M.; Müller, J.; J. Less Common Metals 52, 271 (1977)
(131) Testardi, L.R.; Wakiyama, T.; Royer, W.A.; J. Appl. Phys. 48(5), 2055 (1977)
(132) Hirth, J.P.; Pound, G.M.; in "Condensation and Evaporation, Nucleation and Growth Kinetics", Pergamon Press, New York (1963)
(133) Pound, G.M.; Hirth, J.P.; Dayton International Symposion on Evaporation and Condensation of Solids, Gordon and Breach, Science Publishers, New York (1963)
(134) Hirth, J.P.; Hruska, S.J.; Pound, G.M.; in "Single Crystal Films", M.H. Francombe et al. edd., Pergamon Press, New York (1964)

(135) Pashley, D.W.; "The Nucleation, Growth, Structure and Epitaxy of Thin Surface Films", Advances in Physics 55, 327 (1965)
(136) Meyer, K.; "Physikalisch-chemische Kristallographie", Leipzig (1968)
(137) Gavaler, J.R.; Miller, J.W.; Appleton, B.R.; Appl. Phys. Lett. 28, 237 (1976)
(138) Gavaler, J.R.; in "Superconductivity in d- and f-Band Metals", Proc. of 2nd Rochester Conf. 1976, D.H. Douglass ed., S. 421, Plenum Press, New York (1976)
(139) Sigsbee, R.A.; Appl. Phys. Lett. 29(3), 211 (1976)
(140) Sigsbee, R.A.; IEEE Transactions on Magnetics, MAG-13(1), 307 (1977)
(141) Hallak, A.B.; Hammond, R.H.; Geballe, T.H.; Zubeck, R.B. IEEE Transactions on Magnetics MAG-13(1), 311 (1977)
(142) Gavaler, J.R.; Ashkin, M.; Braginski, A.I.; Santhanam, A.T.; Appl. Phys. Lett. 33(4), 359 (1978)
(143) Grove, W.R.; Phil. Trans. B 142, 87 (1852)
(144) Plücker, J.; Pogg. Ann. 103, 88 (1858)
(145) Wehner, G.K.; "Sputtering by Ion Bombardment", Advances in Electronics a. Electron. Phys. 7, S. 239, Academic Press, New York (1955)
(146) Holland, L.; "Vacuum Deposition of Thin Films", Chapman and Hall , London (1956)
(147) Maissel, L.; "The Deposition of Thin Films by Cathode Sputtering", Physics of Thin Films 3, S.63, Academic Press, New York (1962)
(148) Davidse, P.D.; SCP and Solid State Techn. 9(12), 30 (1966)
(149) Maissel, L.I.; Glang, R.; "Handbook of Thin Film Technology", McGraw-Hill, New York (1970)
(150) Fiedler, O.; Schöneich, B.; Reisse, G.; Erler, H.J.; Wiss. Z. Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt 12(4), 483 (1970)
(151) Schiller, S.; Heisig, U.; Beister, G.; Thieme, O.; Henneberger, J.; Tieze, H.; Exp. Techn. Phys. 18, 119 (1970)
(152) Putner, T.I.; Jackson, G.N.; Sprechs. Keramik, Glas, Email, Silikate 104, 636 (1971) und 105, 20 (1972)
(153) Reichelt, K.; Vakuum-Technik 24(1), 1 (1975)

(154) Hippel, A.v.; Ann. Phys. 81, 1043 (1926)
(155) Sigmund, P.; Phys. Rev. 184(2), 383 (1969)
(156) Oechsner, H.; in "2. Deutsche Sputtering Schule", Kontron Technik, S. 109, Tegernsee (1971)
(157) Davidse, P.D.; Maissel, L.I.; J. Appl. Phys. 37(2), 574 (1966)
(158) Kloss, F.; Herte, L.; SCP and Solid State Techn. 12, 45 (1967)
(159) Gaydou, F.; Vakuum-Technik 15(7), 161 (1966)
(160) Sager, O.; Vakuum-Technik 20(8), 225 (1971)
(161) Gawehn, H.; Z. Angew. Phys. 14, 458 (1962)
(162) Kausche, H.; in "2. Deutsche Sputtering Schule", Kontron Technik, S. 95, Tegernsee (1971)
(163) Beucherie, P.; Block, M.; Wurm, J.G.; J. Electrochem. Soc. 116, 159 (1969)
(164) Wachter, J.; Diplomarbeit, Universität München 1973
(165) Yarwood, J.; "High Vacuum Technique", Chapman and Mall, London (1967)
(166) Espe, W.; "Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik", Bd. I, S. 873, VEB Verlag Deutscher Wissenschaften, Berlin (1959)
(167) Williams, J.D.; Terry, L.E.; J. Electrochem. Soc.: Solid State Science 114(2), 158 (1967)
(168) Fiedler, O.; Feingerätetechnik 20(3), 105 (1971)
(169) Bader, M.; Witteborn, F.; Snouse, T.W.; NASA-Techn. Report TR-R 105 (1961)
(170) Beavitt, A.R.; Turnell, R.C.; Campbell, D.R.; Thin Solid Films 1, 3 (1967)
(171) Laegried, N.; Wehner, G.K.; J. Appl. Phys. 32, 365 (1961)
(172) Behrisch, R.; Erg. Exakt. Nat. Wiss. 35, 295 (1964)
(173) Wehner, G.K.; Rosenberg, D.; J. Appl. Phys. 31(1), 177 (1960)
(174) Gavaler, J.R.; Appl. Phys. Lett. 23(8), 480 (1973)
(175) Gavaler, J.R.; Janocko, M.A.; Jones, C.K.; J. Appl. Phys. 45(7), 3009 (1974)
(176) Theurer, H.C.; Hauser, J.J.; Trans. Met. Soc. AIME 233, 588 (1965)
(177) Theurer, H.C.; Hauser, J.J.; J. Appl. Phys. 35(3), 554 (1964)

(178) Chencinski, N.; Cadieu, F.J.; J. Low Temp. Phys. 16, 507 (1974)
(179) Cadieu, F.J.; Chencinski, N.; IEEE Transactions on Magnetics MAG-11, 227 (1975)
(180) Cadieu, F.J.; Chencinski, N.; in "Proc. 14th Int. Conf. Low Temp. Phys.", 1975, M.Krusius et al. edd., Bd. 2, S. 28, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1975)
(181) Wu, C.T.; Kampwirth, R.T.; Hafstrom, J.W.; J. Vac. Sci. Technol. 14(1), 134 (1977)
(182) Wu, C.T.; Kammerdiner, L.; Luo, H.L.; Appl. Phys. Lett. 30(10), 543 (1977)
(183) Hallak, A.B.; Hammond, R.H.; Geballe, T.H.; Appl. Phys. Lett. 29(5), 314 (1976)
(184) Nat. Bur. Std. Mono. 25, Sec. 6 (1968)
(185) Duwez, P.; Jordan, L.P.; Acta Cryst. 5, 213 (1952)
(186) Vielhaber, E.; Luo, H.L.; Solid State Commun. 5, 221 (1967)
(187) Zwicker, U.; Z. Metallkde. 54(8), 477 (1963)
(188) Stolz, E.; Schubert, K.; Z. Metallkde. 53(7), 433 (1962)
(189) Matthias, B.T.; Geballe, T.H.; Compton, V.B.; Rev. Mod. Phys. 35, 1 (1963)
(190) Palmberg, P.W.; in "Electron Spectroskopy", Proc. Int. Conf., Asilomar, Pacific Grove, California, USA, 1971, D.A. Shirley ed., North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1972), S. 835
(191) Czanderna, A.W. ed., "Methods of Surface Analysis", Bd. 1, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1975)
(192) Hanawalt et al., Anal. Chem. 10, 475 (1938)

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Kurzfassung	1
2.	Einleitung	3
3.	Die A15-Struktur (Cr_3Si-Struktur)	4
3.1.	Strukturbeschreibung der A15-Struktur	4
3.2.	Empirische Beziehungen für die A15-Struktur	7
3.2.1.	Die orthogonalen Ketten	7
3.2.2.	Die Regel von Matthias	10
3.2.3.	Die Art des A-Elementes in A15-A_3B	12
3.2.4.	Das Radienverhältnis r_A/r_B in A15-A_3B	12
3.2.5.	Die Gitterkonstante a_o in A15-A_3B	14
3.2.6.	Der Einfluß der Stöchiometrie in A15-A_3B	19
3.2.7.	Das Restwiderstandsverhältnis R_{300K}/R_{25K}	21
3.2.8.	Gitterstörungen	23
3.2.9.	Die Verknüpfungsdimension der metallischen Leitung in Supraleitern	29
3.3.	Zusammenfassung	31
4.	Abschätzungen für T_c bei Nb_3Si	32
5.	Das System Nb-Si	35
5.1.	Das Zustandsdiagramm Nb-Si	36
5.2.	Mögliche Konkurrenzphasen für A15-Nb_3Si	39
5.2.1.	Nb_3Si in der Ti_3P- und Ni_3P-Struktur im Vergleich zur A15-Struktur	39
5.2.2.	Weitere metastabile Nb_3Si-Phasen	43
5.2.3.	Sprungtemperaturen Nb-reicher Nb-Si-Phasen (ohne A15)	44
6.	Die Darstellung von Nb_3Si in der A15-Struktur	45
6.1.	Kathodenzerstäubung und Verdampfen	46
6.2.	CVD und Thermolyse	49
6.3.	Ionenimplantation	50
6.4.	Hohe Drücke	51
6.5.	Metallurgische Methoden	52
6.6.	Sprungtemperaturen für A15-Nb_3Si	55
6.7.	Zusammenfassung	58

Seite

7. Darstellung metastabiler A15-Filme durch epitaktisches Aufwachsen 61
7.1. Definition und Mechanismus 61
7.2. Epitaxie bei Nb_3Ge 63
7.3. Verunreinigungen und Epitaxie 64
7.4. Epitaxie bei Nb_3Si 65

8. Aufgabenstellung und Lösungsentwurf 66

9. Die Versuchsapparatur 68
9.1. Definition und Wirkungsweise der Kathodenzerstäubung (Sputtering) 68
9.2. Techniken der Kathodenzerstäubung im Hinblick auf das verwendete System 70
9.2.1. Gleichspannungsdiodensysteme 70
9.2.2. Hochfrequenzdiodensysteme 71
9.2.3. Triodensysteme 72
9.2.4. Induktive Plasmaerzeugung 73
9.3. Beschreibung der verwendeten Apparatur 75
9.3.1. Vakuumsystem 75
9.3.2. Edelgaszuführungen 80
9.3.3. Hochfrequenzversorgung und HF-Einbauteile . . . 81
9.3.4. Kathodentisch und Target 82
9.3.5. Hochspannung 83
9.3.6. Substrat, Substratheizung und Schichtdicke . . 84
9.3.7. Temperaturmessung des Substrates 87

10. Sputterparameter 88
10.1. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten 88
10.1.1. Art des Sputtergases 89
10.1.2. Druckabhängigkeit des Sputtervorganges 89
10.1.3. Schwellenenergie, Ionenenergie und Austrittsenergie 90
10.1.4. Ionenstromdichte 92
10.1.5. Abhängigkeit der Zerstäubungsrate von der Ordnungszahl 93
10.1.6. Winkelverteilung der abgetragenen Atome 94
10.1.7. Substrat- und Targettemperatur 94
10.2. Besondere Sputterbedingungen zur Darstellung metastabiler, supraleitender Strukturen 95

Seite

10.2.1. Sputtern bei hohem Druck und geringer Sputterspannung 95
10.2.2. Getittersputtern 96
10.2.3. Weitere Variationen der Sputterbedingungen . . 99
10.3. Generelle Versuchsführung 100

11. Beschreibung der Versuche (ohne Epitaxie) . . 102
11.1. Vorversuche zur Beherrschung der Sputtertechnik 103
11.2. Sputtern unter unreinen Bedingungen 104
11.3. Sputtern unter reinen Bedingungen 105
11.3.1. Existenzbereich von α-Nb_5Si_3 und bcc-Nb . . . 106
11.3.2. Existenzbereich von (Ti_3P)-Nb_3Si 109
11.3.3. Übergang zu empfindlicheren Sputterbedingungen, Existenzbedingungen für A15-Nb_3Si 111
11.4. "Zustandsdiagramm" für aufgestäubte Nb-Si-Phasen 115
11.5. Energieprofil für Nb-Si-Phasen 119
11.6. Auswertung der gemessenen Sprungtemperaturen . 122

12. Epitaxieversuche 125
12.1. Darstellung der Ti_3Au-Substrate 125
12.2. Nb-Si-Abscheidungen auf dünnen Ti-Au-Filmen . 126
12.3. Nb-Si-Abscheidungen auf 2000Å A15-Ti_3Au-Filmen 128
12.4. Auswertung der gemessenen Sprungtemperaturen . 129

13. Untersuchungsmethoden 134
13.1. Pulvermethode 134
13.2. Auger-Elektronen-Spektroskopie 140
13.3. Elektronenmikrosonde 145

14. Zusammenfassung 146

15. Anhang 157
15.1. Daten der einzelnen Sputterversuche 158
15.2. Pulverdaten und Microphotometerdiagramme . . . 162
15.3. T_c-Messungen und Tiefenprofile durch Auger-Elektronen-Spektroskopie 175
15.4. Ausgangsmaterialien und eingesetzte Geräte . . 180

16. Literaturverzeichnis 181

Lebenslauf

Udo Siefken, geboren am 18. 7. 1948 in Oldenburg (Oldbg.)

Eltern: Heinrich Siefken, Prokurist
Gisela Siefken, geb. Bode
Familienstand: verheiratet

Ausbildung:

1955 - 1959	Volksschule in Oldenburg
1959 - 1967	Hindenburgschule in Oldenburg, Abschluß Abitur
1967 - 1968	15 Monate Wehrdienst bei der Bundeswehr
1968 - 1973	Studium der Chemie an der Universität München
1974	Diplomarbeit bei Prof. Dr. E. Amberger, Diplom am 28. 1. 1975
1975 - 1979	Arbeiten an vorliegender Dissertation